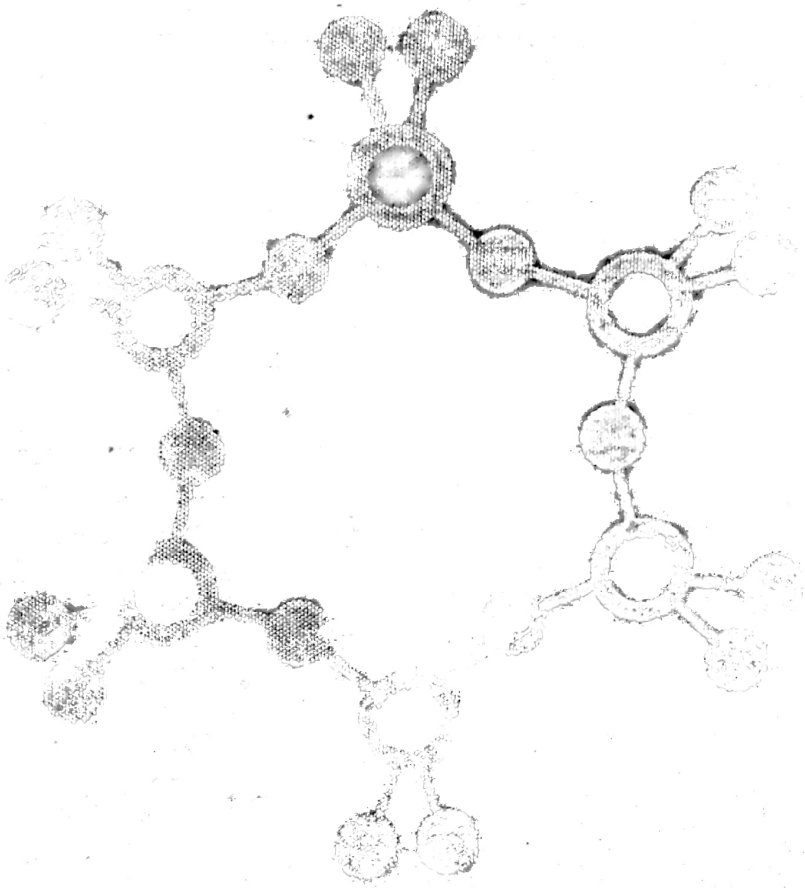
[illegible]RISTOFOR SIMI[illegible]ESCU
[illegible]OPATRA VASILIU OPREA

54
S57

[illegible] DE CHIMIA [illegible] MAC[illegible]

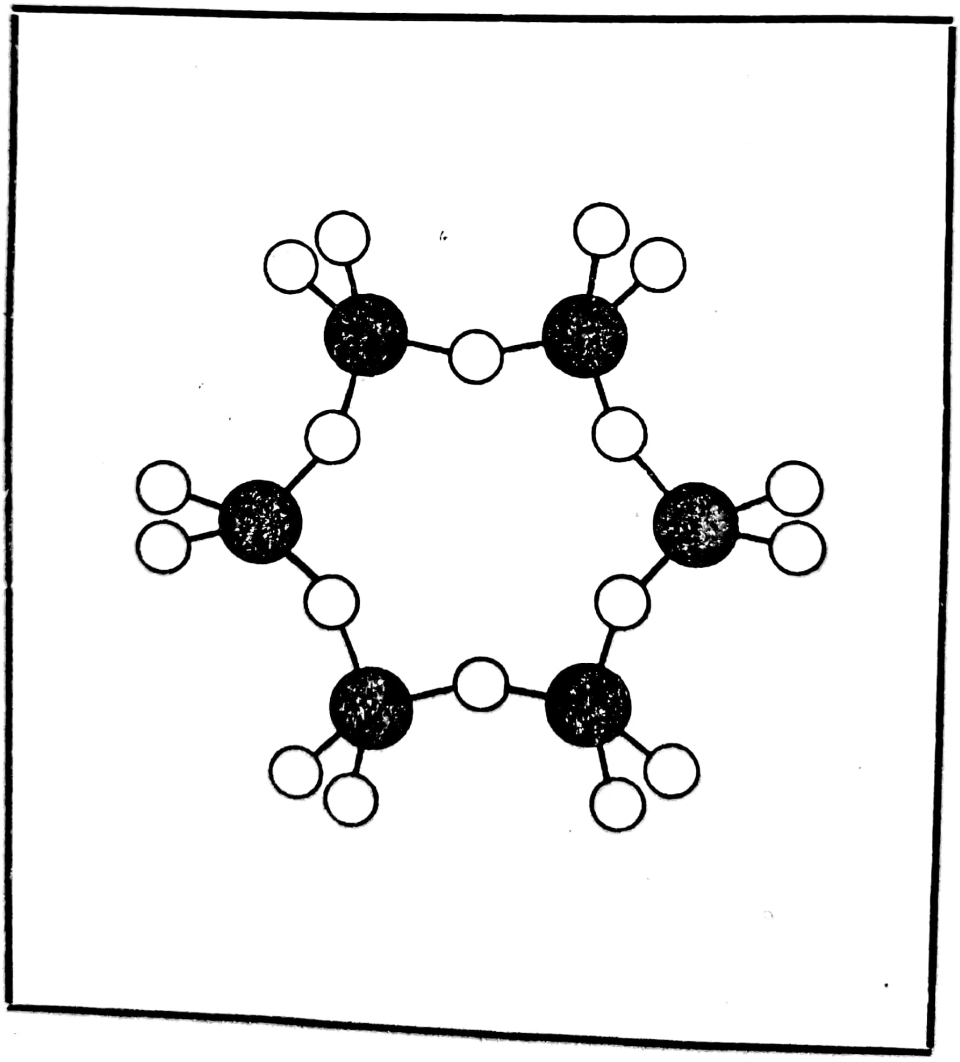


EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ
BUCUREŞTI

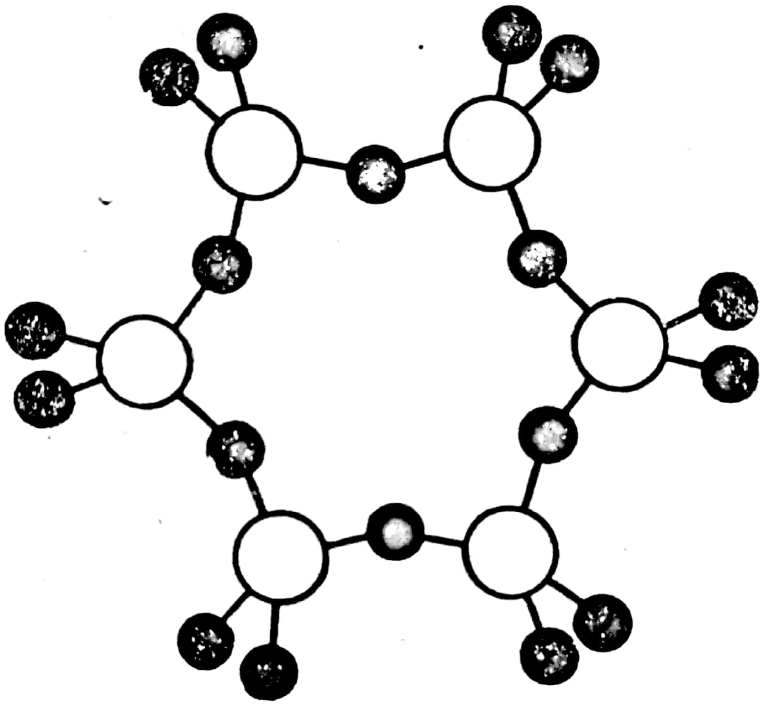
Scanned with OKEN Scanner

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI, 1973



TRATAT DE CHIMIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI



299.426

Cuvînt înainte

Chimia macromoleculară a devenit în ultimele decenii, alături de biochimie, disciplină de front a ştiinţei moderne. Anual apar pe plan mondial, lucrări de ansamblu, care cuprind ultimele rezultate ale ştiinţei despre polimeri şi dezvoltări ale ramurilor sale devenite clasice. Este încă restrîns numărul încercărilor de a realiza un tratat de chimie macromoleculară, care să înmănuncheze într-un tot, problemele de fizica, fizico-chimia polimerilor cu cele de sinteză şi cu proprietăţile compuşilor macromoleculari. Din acest motiv şi pentru că, după opinia noastră, nu există pe plan naţional o lucrare de acest tip şi de nivel corespunzător, ne-am încumetat să ne concentrăm eforturile, pentru ca după modelul „Tratatului elementar de chimie organică" al Acad. C. D. Neniţescu, să elaborăm un tratat de chimie macromoleculară nu numai pentru uzul studenţilor şi specialiştilor, ci şi pentru a clarifica şi definitiva unele probleme ale domeniului (nomenclatura românească, succesiunea logică a capitolelor, interdependenţa cu ştiinţele de graniţă, interdependenţa în interiorul însuşi al problematicii abordate, etc.).

Se cere credem ca o lucrare de astfel de proporţii să fie totuşi pe cît posibil lipsită de amănunte nesemnificative, să nu cuprindă dezvoltări neproporţionale ale diferitelor capitole, după sensibilităţi subiective şi în sfîrşit, să atragă cititorul şi să-l introducă pe nesimţite către fondul disciplinei.

Acestea fiind obiectivele principale, este imposibil ca lucrarea să fie cuprinsă într-un singur volum şi de aceea ea se va desfăşura pe mai multe secţiuni (volume).

Primul volum tratează în introducere importanţa polimerilor înalţi, istoricul, clasificarea, nomenclatura, apoi prezintă polimerii anorganici, element-organici şi sinteza prin polimerizare radicalică.

Scanned with OKEN Scanner

3. *Metode generale de sinteză a compușilor macromoleculari elementorganici* . . . 144
3.1. Policondensarea 147
3.2. Policoordinația 151
3.3. Polirecombinarea 154
3.4. Polimerizarea ciclurilor . 158
3.5. Polimerizarea monomerilor elementorganici 159
3.6. Ciclopolimerizarea . . . 163
3.7. Copolimerizarea prin migrare 163
3.8. Polidehidrocondensarea . . 164
3.9. Substituția hidrogenului sau halogenilor de pe lanțuri macromoleculare preformate 165
3.10. Grefarea și bloccopolimerizarea 165
4. *Polimeri elementorganici propriu-ziși* 167
4.1. Polimerii borului și aluminiului 168
4.1.1. Polimerii borului 168
4.1.1.1. Polimeri cu legături B—O—B și mixte 170
4.1.1.2. Polimeri cu legături C—B—C 174
4.1.1.3. Polimeri cu legături B—N—B 175
4.1.1.4. Polimeri cu legături B—Cl—B 180
4.1.1.5. Poli(fosfinoboranii) 181
4.1.1.6. Policarboranii 182
4.1.2. Polimerii aluminiului . . . 190
4.1.2.1. Polimeri cu legături Al—O 190
4.1.2.2. Polimeri cu legături Al—N 192
4.2. Polimerii siliciului, germaniului, staniului și plumbului 193
4.2.1. Polimerii siliciului 194
4.2.1.1. Polimeri cu legături Si—O 194
4.2.1.2. Polimeri cu legături Si—N. 211
4.2.1.3. Polimeri cu legături Si—C 214
4.2.1.4. Polimeri cu legături Si—O—M 217
4.2.2. Polimerii germaniului . . 220
4.2.3. Polimerii staniului și plumbului 221
4.3. Polimerii fosforului, arseniului și stibiului 222
4.3.1. Polimerii fosforului . . . 222
4.3.1.1. Polimerii fosforului conținînd elementul în catena laterală 222
4.3.1.2. Polimeri cu legături C—P în catena principală . . . 224
4.3.2. Polimerii arsenului și stibiului 228
4.4. Polimerii sulfului, seleniului și telurului 229
4.4.1. Polimerii sulfului. 229
4.4.2. Polimerii seleniului și telurului 235
4.5. Polimeri conținînd metale ce formează alcoxizi și carboxilați [13] 235
5. *Polimeri de coordinație* . . 238
5.1. Tipuri structurale . . . 242
5.1.1. Polimeri bis-chelați . . . 245
5.1.1.1. Polimeri bis-chelați cu grupe simple bis-chelatizante 246
5.1.1.2. Polimeri bis-chelați cu grupe complexe bis-chelatizante 247
5.1.1.3. Polimeri bis-chelați cu grupări foarte stabile . . 251
5.1.2. Compuși chelați formați din cicluri mici 259
5.1.3. Polimeri simplu legați (puntați) 259
5.1.4. Polimeri dublu puntați 260
5.1.5. Polimeri chelați cu liganzi macromoleculari 262
Bibliografie 263
Partea a III-a: **Sinteza compușilor macromoleculari organici** 276
1. *Considerațiuni generale* . . 277

2. *Polimerizarea* 281
2.1. Clasificarea proceselor de polimerizare 281
2.2. Polimerizarea — proces înlănţuit 283
2.3. Aplicarea teoriei orbitalilor moleculari la polimerizarea combinaţiilor vinilice [13] . 286
2.4. Interacţiunea monomer-mediu în procesul de polimerizare [24—34] 292
2.4.1. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intramoleculare. 293
2.4.2. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intermoleculare. 299
2.4.3. Activarea chimică a monomerilor prin efecte mixte intra- şi intermoleculare. Matriţe macromoleculare . 300
2.4.4. Activarea chimică a monomerilor în polimerizarea radicalică 304
2.4.5. Mecanismul formării structurii lanţului în procesul de polimerizare [47] 305
2.5. Polimerizarea radicalică . . . 306
2.5.1. Radicali liberi 306
2.5.1.1. Evoluţia noţiunii de radical [48] 306
2.5.1.2. Obţinerea radicalilor liberi 308
2.5.1.3. Proprietăţile radicalilor liberi. Identificarea şi caracterizarea lor 312
2.5.1.4. Reacţiile radicalilor liberi în mediu lichid 319
2.5.1.5. Reacţiile radicalilor liberi în mediu solid 336
2.5.1.6. Capacitatea de reacţie a radicalilor şi moleculelor în procese radicalice [70, 130] 342
2.5.2. Capacitatea de homopolimerizare radicalică a monomerilor 350
2.5.3. Particularităţile polimerizării radicalice 358
2.5.4. Reacţia de iniţiere 364
2.5.4.1. Termopolimerizarea. . . . 364
2.5.4.2. Fotopolimerizarea [170] . . 366
2.5.4.3. Polimerizarea sub acţiunea radiaţiilor de înaltă energie [70] 368
2.5.4.4. Polimerizarea în plasma rece 375
2.5.4.5. Polimerizarea mecanochimică 378
2.5.4.6. Polimerizarea iniţiată de radicali obţinuţi prin descompunerea unor substanţe chimice 381
2.5.4.7. Iniţiatori redox 382
2.5.5. Reacţia de creştere. . . . 389
2.5.6. Reacţia de întrerupere [49] 394
2.5.6.1. Întreruperea bimoleculară 394
2.5.6.2. Întreruperea prin difuzie . 397
2.5.6.3. Întreruperea prin radicali primari 398
2.5.6.4. Întreruperea prin inhibare şi întîrziere [49, 352] . . 399
2.5.6.5. Reacţia de transfer de lanţ 409
2.5.7. Cinetica polimerizării radicalice în sisteme omogene 418
2.5.7.1. Caracterizarea generală a cineticii polimerizării radicalice 418
2.5.7.2. Ecuaţiile cinetice ale reacţiilor elementare 423
2.5.7.3. Abateri de la cinetica staţionară 429
2.5.7.4. Determinarea constantelor vitezei de reacţie 432
2.5.7.5. Cinetica reacţiei de transfer de lanţ şi inhibare . . . 445
2.5.7.6. Influenţa presiunii şi temperaturii asupra cineticii polimerizării radicalice . . 455
2.5.7.7. Distribuţia maselor moleculare în polimerizarea radicalică 457

Scanned with OKEN Scanner

2.5.7.8. Cinetica polimerizării la grade mari de conversie [70, 531, 532] 460
2.5.7.9. Reacţiile elementare ale polimerizării la grade mari de conversie 462
2.5.7.10. ω — Polimerizarea . . . 471
2.5.8. Procese de polimerizare radicalică în sistem heterogen 473
2.5.8.1. Polimerizarea în masă (bloc) în sistem heterogen 473
2.5.8.2. Polimerizarea în suspensie 481
2.5.8.3. Polimerizarea în emulsie 483
2.5.9. Polimerizarea indusă prin iradiere 508
2.6. Copolimerizarea radicalică 509
2.6.1. Reacţiile elementare ale copolimerizării 510
2.6.1.1. Ecuaţia de compoziţie a sistemelor bicomponente . 511
2.6.1.2. Copolimerizarea multicomponentă 548
2.6.2. Structura şi capacitatea de reacţie a monomerilor şi radicalilor în copolimerizare 574
2.6.2.1. Influenţa conjugării . . . 577
2.6.2.2. Influenţa polarităţii . . . 580
2.6.2.3. Influenţa factorilor sterici 592
2.7. Polimerizarea dienelor neconjugate (ciclopolimerizarea) 594
2.7.1. Ciclopolimerizarea radicalică 598
2.7.1.1. Cinetica ciclopolimerizării radicalice 603
2.7.1.2. Efectul temperaturii . . . 615
2.7.2. Ciclocopolimerizarea radicalică 617
2.7.2.1. Cinetica ciclocopolimerizării radicalice 619
2.7.3. Ciclopolimerizarea ionică . 629
2.7.3.1. Ciclopolimerizarea cationică 629
2.7.3.2. Ciclopolimerizarea anionică 631
2.7.3.3. Ciclopolimerizarea coordinată 632
2.7.4. Structura lanţului în ciclopolimerizare 633
2.7.5. Relaţii între structura monomerului şi gradul de ciclizare 636
2.7.6. Bazele teoretice ale procesului de ciclopolimerizare . 641
2.8. Polimerizarea în fază solidă [902] 644
2.8.1. Iniţierea polimerizării în fază solidă 645
2.8.2. Influenţa cîtorva factori asupra capacităţii de polimerizare a monomerilor în fază solidă 648
2.8.2.1. Influenţa structurii cristaline a monomerului . . . 648
2.8.2.2. Influenţa adausurilor. Copolimerizarea în fază solidă 649
2.8.2.3. Influenţa polimerului format. Conversia limită . . 650
2.8.2.4. Topochimia elementului cristalin 651
2.8.2.5. Transferul interfazic . . . 652
2.8.2.6. Stereospecificitatea polimerilor sintetizaţi în fază solidă 653
2.8.3. Cinetica şi mecanismul polimerizării 654
2.8.3.1. Post-efectul polimerizării în fază solidă 665
Bibliografie 666

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

1
COMPUȘII MACROMOLECULARI ÎN VIAȚĂ ȘI TEHNICĂ

Cercetarea procesului de dezvoltare a chimiei, încercările de a o periodiza au probat cu deosebită claritate că obiectul său nu se mai poate limita doar la studiul primar al structurilor bazate pe conceptul de moleculă, că forma chimică de mișcare a materiei implică existența ca substrat a multor altor particule — ioni, radicali, micele, macromolecule, fapt demonstrat de însăși diferențierea pe care o trăiește această știință, mai cu seamă în ultimii săi 50 de ani de evoluție.

Chimia compușilor macromoleculari, alături de alte ramuri ale chimiei, de apariție relativ recentă — biochimia, chimia coloidală, etc., s-a desprins din trunchiul chimiei clasice, ca un domeniu limitrof, dovedind prin realizările sale, că tocmai la hotarul dintre științe sînt de așteptat cele mai mari descoperiri.

Apariția preocupărilor, care s-au acumulat treptat și ulterior au constituit obiectul chimiei macromoleculare, n-a fost întîmplătoare „căci problema însăși nu apare decît acolo unde există premizele rezolvării ei" (K. M a r x). Ele au fost generate de necesități practice bine determinate, cele de a oferi industriei noi materiale, cu proprietăți variate și superioare celor existente în natură. Dacă nevoile practice au determinat posibilitatea apariției chimiei macromoleculelor, transformarea acesteia în realitate este o consecință nemijlocită, firească a marilor succese obținute în secolul al XX-lea de către chimia organică teoretică și de sinteză. Apariția teoriei structurii chimice, studiul proceselor de condensare și de polimerizare, au îngăduit sintezei chimice, să realizeze saltul calitativ către elaborarea metodelor de obținere ale compușilor macromoleculari.

Succesele chimiei macromoleculare, generate de cerințe ale practicii, au adus o contribuție importantă, la dezvoltarea materială a producției, justificînd denumirea din ce în ce mai frecventă a epocii noastre ca „eră a polimerilor". La rîndul lor problemele ridicate de obținerea la scară industrială a compușilor macromoleculari artificiali și sintetici, au stimulat și stimulează puternic dezvoltarea teoriei ce fundamentează acest nou domeniu.

Ca știință de graniță, chimia compușilor macromoleculari este atît un domeniu de sine stătător, cît și unul de tranziție, dintre chimie și alte științe ale naturii.

Scanned with OKEN Scanner

De o însemnătate deosebită sînt relaţiile sale cu biologia şi biochimia. Astăzi este unanim recunoscut că trecerea de la structura organică, la formele sale vii se realizează prin intermediul compuşilor macromoleculari — proteine şi acizi nucleici. Se poate afirma că natura vie, reprezintă forma de existenţă a compuşilor macromoleculari. Ea se dezvoltă înconjurată şi influenţîndu-se reciproc cu lumea anorganică, constituită în principal tot din combinaţii macromoleculare. Numai apa şi aerul se mai bucură de o răspîndire asemănătoare.

Caracterizate prin existenţa unui număr mare de atomi în moleculă, combinaţiile macromoleculare cunosc o cantitate inexprimabilă de izomeri chiar pentru o compoziţie elementară simplă. Astfel pentru hidrocarbura saturată conţinînd 14 atomi de carbon, doar numărul izomerilor structurali se ridică la 1858, pentru cea cu 20 atomi de carbon este deja 366 318, fără ca domeniul macromolecular să fie încă atins. Prin complicarea compoziţiei elementare, posibilităţile izomeriei structurale cresc, iar dacă se consideră şi numărul stereoizomerilor, diversitatea compuşilor macromoleculari devine practic nelimitată.

Pe drept Hermann Staudinger, arăta încă în anul 1932, că pentru înţelegerea şi explicarea proceselor vitale, chimia biologică trebuie să dispună de un număr infinit de substanţe organice şi corespunzător de un număr infinit de reacţii chimice.

Biocatalizatorii sînt substanţe macromoleculare cu un rol esenţial în procesele vitale, iar virusurile cu o structură de asemenea macromoleculară se situează la limitele dintre materia neînsufleţită şi cea vie.

În ultimii ani studiul structurii macromoleculare a acizilor nucleici a produs contribuţii substanţiale la elucidarea proceselor ereditare. Descoperirea codului genetic a permis să se întrevadă căile naturale de formare a substanţelor albuminoide. Descifrarea mecanismului material al biosintezei unor asemenea compuşi macromoleculari complecşi va reprezenta încă un salt calitativ, în dezvoltarea chimiei macromoleculare, îmbogăţind arsenulul metodelor sale de sinteză, deschizîndu-i perspectiva obţinerii acestor polimeri în laborator.

Cercetarea soluţiilor compuşilor macromoleculari, caracterizate prin însuşiri specifice, este de mare însemnătate pentru modelarea diferitelor sisteme biologice, cum ar fi nucleul şi protoplasma celulară, aflate în strînsă legătură cu problemele concrete ale apariţiei vieţii.

Cinetica chimică, este un alt domeniu cu care chimia macromoleculară se află în strînsă interacţiune. Ea a impus noţiunea de mişcare microbrowniană, referitoare la agitaţia termică nu a unor molecule individuale, ci a segmentelor de catenă, care stă la baza explicării proprietăţii cu totul specifice lanţurilor macromoleculare — flexibilitatea lor. Reprezentările asupra conformaţiei catenelor, au condus la dezvoltarea teoriei stării înalt elastice, exclusiv caracteristică substanţelor macromoleculare.

Legătura chimiei macromoleculare cu tehnica este evidentă. Utilizarea practică a polimerilor este însăşi raţiunea producerii lor. Diferitele ramuri ale economiei reclamă astăzi cu necesitate crescîndă cantităţi dintre cele mai variate sorturi de polimeri, cărora li se impun în acelaşi timp exi-

Scanned with OKEN Scanner

genţe riguroase privind proprietăţile. Pentru satisfacerea cerinţelor tehnicii actuale sînt necesare cantităţi importante de polimeri cu indici de calitate superiori şi anume — termostabilitate ridicată, stabilitate chimică, rezistenţă mecanică, proprietăţi electroizolante, semiconductoare, impermeabilitate faţă de vapori sau gaze, elasticitate, densitate redusă, etc.

Vom semnala importanţa polimerilor doar pentru ramurile fundamentale ale tehnicii actuale. Lărgirea direcţiilor de utilizare a instalaţiilor electrotehnice, necesită o producţie masivă de utilaj, legată de consumuri apreciabile de materiale (cupru, materiale magnetice, etc.); pe de altă parte dezvoltarea aviaţiei, a tehnicii rachetelor, electrificarea lucrărilor subterane implică măsuri privind reducerea greutăţii, dimensiunilor de gabarit, caracteristice utilajului electric, punînd în faţa constructorilor, necesitatea proiectării maşinilor, aparatelor, care să furnizeze puteri ridicate, concentrate în utilaje cu dimensiuni şi greutăţi reduse. Rezolvarea unor asemenea probleme se face în primul rînd pe seama creşterii densităţii curentului, avînd drept imediată consecinţă ridicarea temperaturii la care funcţionează aparatul dat. Prin capacitatea lor de buni dielectrici polimerii sînt materialele destinate construirii maşinilor şi utilajelor deservind scopuri energetice.

Utilizarea energiei atomice, sporeşte specificitatea folosirii dielectricilor la temperaturi ridicate. Astăzi, industria constructoare de maşini şi aparate electrice impune polimerilor condiţia de a fi utilizabili timp îndelungat la temperaturi de 180—200 °C sau timp scurt la 250—400 °C.

Un alt exemplu din activitatea modernă, care reclamă polimeri cu înaltă stabilitate termică este aviaţia. Aterizarea avioanelor de mare viteză, dezvoltă în anvelopele acestora temperaturi depăşind 320°, implicînd utilizarea unor polimeri care să manifeste înaltă elasticitate într-un interval larg de temperaturi, să reziste acestor condiţii de suprasolicitare. Alături de aceasta apare problema extrem de complicată a protecţiei navelor interplanetare împotriva căldurii ce se dezvoltă la suprafaţa lor în timpul trecerii prin atmosferă cu viteze excesive.

Alte numeroase utilizări ale materialelor polimere sînt determinate de proprietăţile lor de electroconductibilitate, permeabilitate magnetică, capacitate de schimb electronic.

Industria materialelor plastice dispune astăzi de polimeri cu proprietăţi dintre cele mai diferite: unele dintre ele depăşesc stabilitatea chimică a aurului, platinei, îşi păstrează proprietăţile fizico-mecanice într-un interval larg de temperaturi —50 — +500°. Altele se aproprie prin duritatea lor de diamant. Din polimeri sintetici se obţin materiale de construcţie uşoare şi rezistente, cu deosebite proprietăţi electroizolante sau apte pentru construcţia aparaturii chimice. Industria cauciucului dispune actualmente de sortimente ce depăşesc ca indicatori pe cei ai cauciucului natural fiind nepenetrabile pentru gaze, rezistente la benzine şi uleiuri, care-şi păstrează proprietăţile elastice între —80 — +300 °C. S-au obţinut fibre sintetice cu deosebită rezistenţă, depăşindu-le uneori pe cele naturale, ţesături neşifonabile, blănuri artificiale de calitate sau materiale apte pentru confecţionarea costumelor cosmonauţilor.

Scanned with OKEN Scanner

2
CONSIDERAȚII ISTORICE

Folosirea și cunoașterea polimerilor începe odată cu primele etape ale evoluției omului, care utiliza pentru nevoile sale o gamă largă de produse macromoleculare — argila, pietrele, sticla, lemnul, pielea, bumbacul, lîna, mătasea, pergamentul, papirusul, mai tîrziu hîrtia, aceasta constituind începutul proceselor de prelucrare chimică a materialelor naturale macromoleculare, care pe măsura trecerii timpului s-au dezvoltat din ce în ce mai mult. La început s-au utilizat exclusiv procesele de prelucrare mecanică a compușilor naturali, apoi ele s-au înlocuit prin procedee chimice. În sfîrșit în timpurile noastre s-a realizat trecerea spre căi pur chimice de obținere a unei game largi și a unor cantități mari de materiale sintetice.

2.1. ETAPA PRECONTEMPORANĂ A DEZVOLTĂRII CHIMIEI MACROMOLECULARE

Constituirea chimiei macromoleculare ca știință a fost precedată de o lungă perioadă preștiințifică care s-a încheiat odată cu elucidarea naturii macromoleculare a structurii polimerilor, de către H. Staudinger între anii 1925—1930 [1].

Anul de apariție a chimiei macromoleculare poate fi considerat 1833 care marchează o serie de evenimente justificînd această apreciere: J. Berzelius [2] definește pentru prima dată noțiunea de polimer, ce stă la baza întregii chimii macromoleculare, J. Gay-Lussac și J. Pelouze [3], fac prima comunicare privitoare la obținerea unui polimer sintetic (polilactida, rezultînd prin încălzirea acidului lactic) produs din substanțe micromoleculare, în sfîrșit H. Braconnot [4], realizează prima transformare polimer-analoagă preparînd trinitratul de celuloză.

Aceasta este etapa primelor eforturi de trecere de la cunoașterea proprietăților, mai ales a celor de rezistență mecanică, a unui număr limitat de combinații macromoleculare naturale, către pătrunderea structurii lor intime. În acest timp, pe plan utilitar, polimerii fie că erau folosiți ca atare, fie cel mult sufereau unele modificări ale stării lor fizice (exemplu folosirea soluțiilor de cauciuc pentru impermeabilizarea țesăturilor, etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Concomitent cu succesele proeminente înregistrate de chimia organică, mai ales după elaborarea teoriei structurii chimice, devenise posibilă studierea constituției unor macromolecule naturale importante — celuloza, amidonul, albuminele, pe calea descompunerii lor hidrolitice în resturi simple, din care se încerca resinteza lor. S-a acumulat astfel un vast material științific, remarcabile fiind cercetările lui E. Fischer [5] cu privire la sinteza polipeptidelor.

Concluziile acestor cercetări au permis caracterizarea compușilor macromoleculari drept o clasă de sine stătătoare, calitativ deosebită de cea a substanțelor constituite din molecule mici; ele au condus la ideea elaborării unor metode specifice, adecvate teoretice și practice de analiză și sinteză a acestor combinații. Sfîrșitul secolului al XIX-lea se caracterizează în genere prin modificări mai profunde, chimice, ale compușilor naturali, în scopul înobilării lor, avînd ca rezultat producerea la scară industrială a polimerilor artificiali. Se pune la punct vulcanizarea cauciucului și industria de prelucrare a polimerului vulcanizat, industria nitrocelulozei și pe baza ei obținerea celuloidului, a fibrelor, a lacurilor nitrocelulozice. Apare industria ebonitei, a materialelor plastice.

Perioada care a urmat primului război mondial s-a caracterizat printr-o accelerare deosebită a dezvoltării chimiei macromoleculare, ceea ce a avut drept rezultat stabilirea definitivă a principiilor structurii chimice a combinațiilor macromoleculare la care un aport însemnat au adus mai ales H. Staudinger și W. H. Carothers. Astfel în 1930 devin cunoscute noțiunile de *lanț macromolecular*, *macromoleculă*, *serie polimer omoloagă*, formulate de către H. Staudinger [1, 6].

Un rol însemnat în definirea concepțiilor moderne despre structura combinațiilor macromoleculare și a proceselor lor de sinteză l-au avut lucrările lui Carothers care a corelat structura monomerilor cu reacția de sinteză a polimerului,a formulat legile obținerii compușilor macromoleculari prin policondensare.

Stabilirea principiilor fundamentale ce stau la baza constituirii structurilor macromoleculare a determinat un impetuos progres în activitatea teoretică și de sinteză a polimerilor.

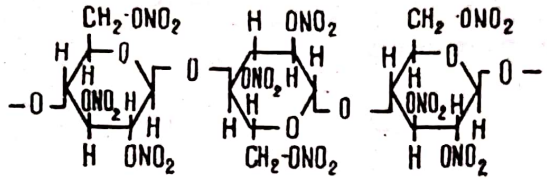
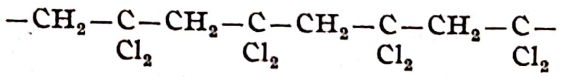
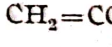
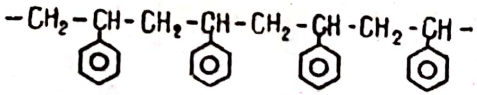
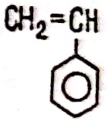
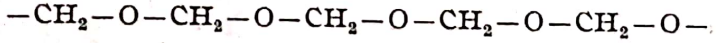
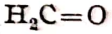
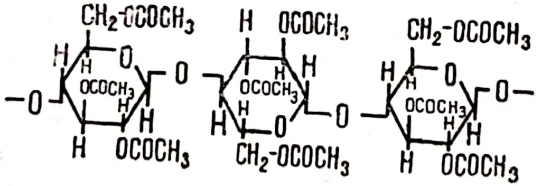
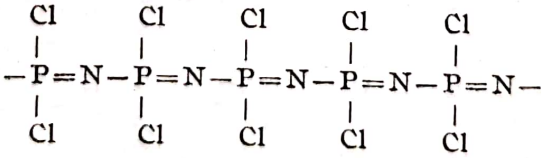
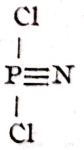
Dacă în primul stadiu de dezvoltare a chimiei polimerilor, una din direcțiile sale principale a fost modificarea combinațiilor naturale (celuloză, albumine, rășini naturale) prin transformarea lor în esteri sau alți derivați, către sfîrșitul acestei etape această orientare trece pe al doilea plan, cedînd locul sintezei polimerilor din cărbuni, gaze naturale, produse petrochimice.

Spre a ilustra evoluția sintezei combinațiilor macromoleculare, se prezintă în tabela 1 primele indicații, în ordine cronologică cu privire la sinteza celor mai uzuali polimeri.

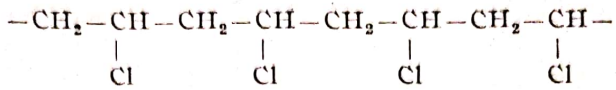
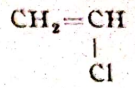
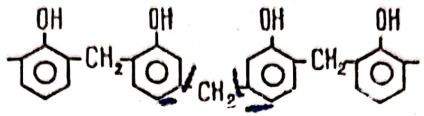
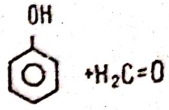
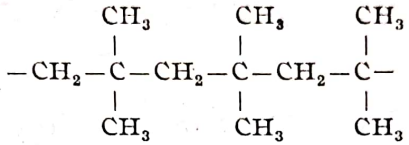
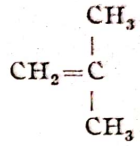
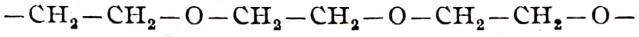
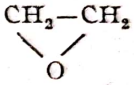
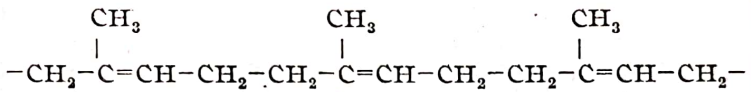
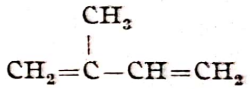
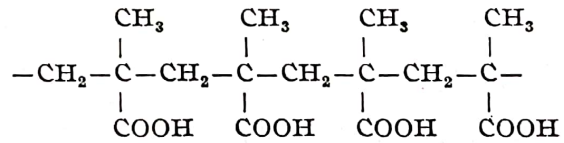
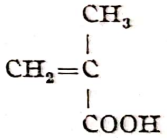
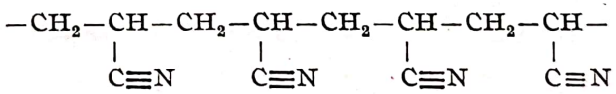
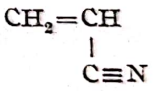
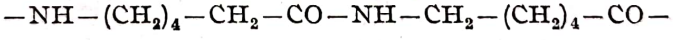
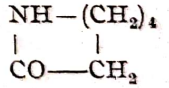
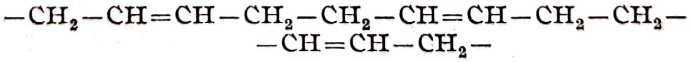
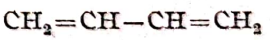
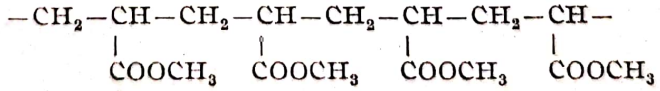
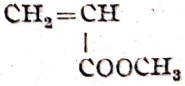
Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1

Primele indicaţii cu privire la sinteza celor mai uzuali polimeri

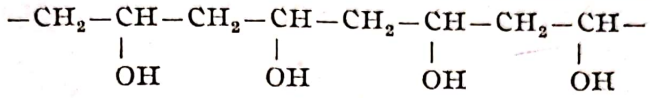
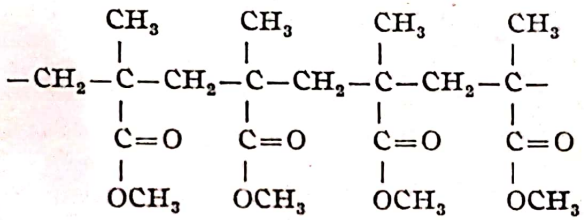
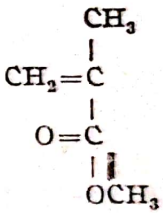
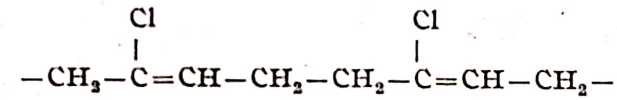
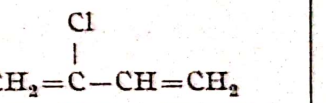
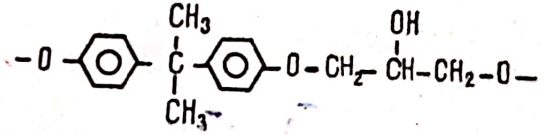
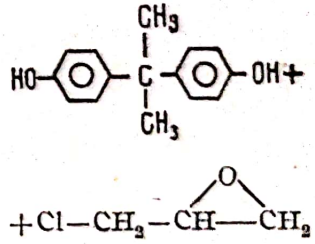
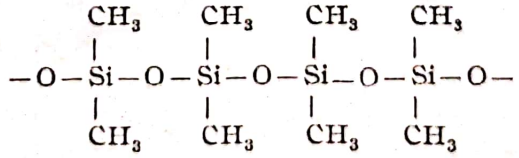
Anul	Denumirea	Structura lanţului	Monomerul	Bibliografia
1	2	3	4	5
1833	Polilactida		—	[3]
1833	Trinitratul de celuloză		Se obţine prin transformarea polimer-analoagă a celulozei	[4]
1833	Poli(clorură de viniliden)			[8]
1839 1934	Polistiren			[9,10]
1859	Poliformaldehidă			[11]
1869	Triacetatul de celuloză		Se obţine prin transformarea polimer-analoagă a celulozei	[12]
1870	Poli(clorură de fosfonitril)			[13]

Scanned with OKEN Scanner

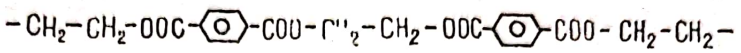
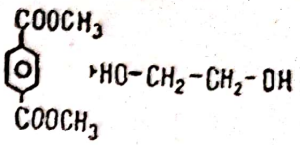
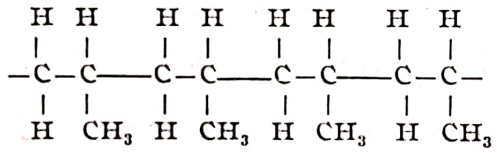
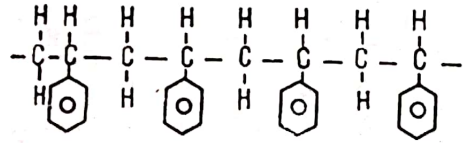
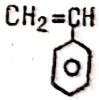
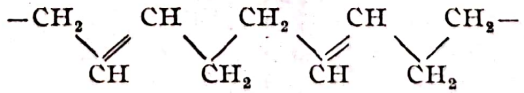
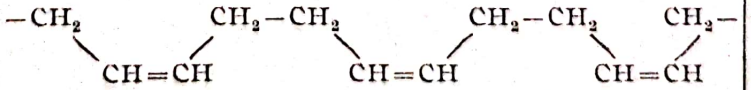
1872	Poli(clorură de vinil)		 [14]
1872	Poli(fenolformaldehidă)		 [15]
1873	Poli(izobutenă)		 [16]
1877	Poli(etilenoxid)		 [17]
1879	Poliizopren		 [18]
1886	Poli(acidmetacrilic)		 [19]
1893	Poli(nitrilacrilic)		 (20)
1899	Poli(scapronamidă)		 [21]
1911	Polibutadienă		 [22]
1913	Poli(acetat de vinil)		 [23]

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1 (continuare)

Anul	Denumirea	Structura lanțului	Monomerul	Bibliografia
1	2	3	4	5
1926	Poli(alcoolvinilic)		Nestabil	[24]
1926	Poli(alchilenpolisulfuri) (Tiocoli)	$-CH_2-CH_2-S-S-S-S-CH_2-CH_2-S-S-S-S-CH_2-CH_2-$	$Cl-CH_2-CH_2-Cl + Na_2S_4$	[25]
1933	Poli(metacrilat de metil)			[26]
1934	Policloropren			[27]
1936	Poli(hexametilenadipamidă)	$-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-$	$HOOC-(CH_2)_4-COOH + NH_2-(CH_2)_6-NH_2$	[28]
1937	Polietilenă de înaltă presiune	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$CH_2=CH_2$	[30]
1938	Rășini epoxidice			[29]
1939	Poli(dimetilsiloxan)			[30]

Scanned with OKEN Scanner

1941	Poli(etilentereftalat)			[31]
1947	Poliuretani	$-CO-NH-R-NH-CO-O-R'-O-$ sau $-COO-R'-OCO-NH-R-NH-$	$OCN-R-NCO +$ $+ HO-R'-OH$ $ClCOO-R'-OCOCl +$ $+ NH_2-R-NH_2$	[32]
1954	Polietilenă de joasă presiune	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$CH_2=CH_2$	[33]
1955	Polipropilenă izotactică		$CH_2=CH-CH_3$	[34]
1955	Polistiren izotactic			[35]
1956	Trans(1,4 polibutadienă)		$CH_2=CH-CH=CH_2$	[35]
1956	Poli(cis 1,4 butadienă)		$CH_2=CH-CH=CH_2$	[37]

Scanned with OKEN Scanner

2.2. ETAPA CONTEMPORANĂ A DEZVOLTĂRII CHIMIEI MACROMOLECULARE

Etapa contemporană a dezvoltării chimiei compușilor macromoleculari se caracterizează prin studierea în profunzime a proceselor de sinteză a polimerilor, prin teoretizarea rezultatelor anterior obținute. Începutul său este marcat de descoperirea polimerizării catalitice, bazată pe utilizarea unor catalizatori complecși constituiți din derivați aluminoorganici și săruri de titan, permițînd obținerea unor structuri cu grad avansat de ordine intramoleculară, caracterizate în consecință prin indici fizico-mecanici ridicați și importante proprietăți de termostabilitate.

Progrese rapide în domeniul polimerizării olefinelor și al altor monomeri au fost determinate de descoperirea de către K. Ziegler în 1954 [33, 37] a catalizatorilor de polimerizare a etenei la joasă presiune. Cercetări inspirate, efectuate ulterior de către Giulio Natta [34—36, 38] au pus bazele unei noi căi de dezvoltare a proceselor de polimerizare și anume polimerizarea stereospecifică.

Studiile contemporane înregistrează succese atît în privința metodelor de sinteză a compușilor macromoleculari, deschizîndu-le largi perspective cît și în obținerea dirijată a unor noi tipuri de polimeri carbo- și heterocatenari, organici și elementorganici dotați cu proprietăți superioare.

Pentru a evidenția perspectivele chimiei și tehnologiei compușilor macromoleculari vom reține cîteva dintre cele mai semnificative direcții de lucru abordate în ultimii ani.

Un prim obiectiv al chimiei macromoleculare contemporane a fost valorificarea materiilor prime petrochimice în scopul sintezei polimerilor. Alături de olefine ca etena, propena, butena-1, butena-2, izobutena și diolefine — butadiena și izoprenul, rezultînd cu abundență din compoziția gazelor de cracare, obținute prin prelucrarea țițeiului și gazelor naturale, își găsesc importante utilizări și alte hidrocarburi ca acetilena, olefinele ciclice și aromatice apte pentru obținerea polimerilor — mase plastice sau cauciucuri cu interesante proprietăți.

Transformarea monomerilor de acest tip în produse macromoleculare stereoregulate reprezintă un imperativ al sintezei macromoleculare moderne, rezolvarea căruia stimulează simultan găsirea de noi sisteme catalitice metaloorganice.

În acest cadru al obținerii polimerilor stereoregulați poate fi apreciată drept remarcabilă sinteza clasei polimerilor optic activi, care îmbogățește chimia macromoleculară cu încă un parametru — rotația specifică a polimerilor, determinînd apariția în structura lor a asimetriei necompensate. Deosebitul interes teoretic și practic acordat acestor compuși se redistribuie între modelarea prin acest intermediu a fenomenelor complexe decurgînd în organismele vii și utilizarea lor drept componente catalitice în sisteme cu proprietăți de înaltă selectivitate ale proceselor de polimerizare, policondensare, în reacțiile de sinteză ale micromoleculelor asimetrice, îndeplinind rolul unor sisteme model în studiul proceselor de biocataliză.

Scanned with OKEN Scanner

Inițierea cercetărilor în acest domeniu se localizează în jurul deceniului al șaselea al secolului nostru [39—42].

Reacția de polimerizare, ca metodă de sinteză a polimerilor s-a dezvoltat în ultimul timp prin noi variante avînd la bază polimerizarea monomerilor conținînd tripla legătură [43], dubla legătură carbonilică [44—47], reacția Diels-Alder pentru obținerea polimerilor conținînd cicluri de-a lungul lanțului macromolecular [48—51], care s-a dezvoltat alături de o metodă pusă anterior la punct de către G. B. Butler și colab. [52—54], în sfîrșit M. Szwarc comunică posibilitatea dehidropolimerizării [55].

Un domeniu care a captivat atenția cercetătorilor aproape în aceeași măsură ca cea a obținerii polimerilor stereoregulați a fost acela al sintezei unor polimeri și copolimeri cu proprietăți impuse, prin grefare și bloccopolimerizare. S-au experimentat în acest scop cele mai variate sisteme de lucru (polimer : polimer sau polimer : monomer) și de inițiere a reacției — dirijată fie radicalic fie ionic, o parte dintre compușii rezultați fiind apți pentru producerea lor la scară industrială.

Contribuții de bază la fundamentarea acestui domeniu au adus G. Smets [56, 57], A. Chapiro [58—63], W. F. Watson și colab. [64—66], Z. A. Rogovin [69], iar în țara noastră domeniul a fost abordat și ulterior sistematic dezvoltat de către C. Simionescu și colaboratorii săi [70—72].

Au apărut de asemenea direcții noi în realizarea sintezei compușilor macromoleculari prin policondensare, un merit deosebit în dezvoltarea acestui domeniu revenind lui V. V. Korșac și colab. Sînt de subliniat reacțiile de dehidropolicondensare [73], poliazinare [74—76], polirecombinare [77], policondensare interfacială [78], policiclizare [79], policoordinare [80—84]. În sfîrșit în ultimul timp se discută în literatura de specialitate o nouă posibilitate a acestui procedeu — policondensarea mecanochimică [85—87].

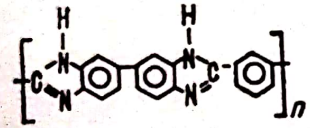
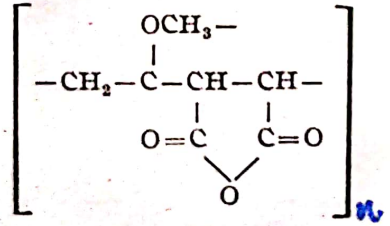
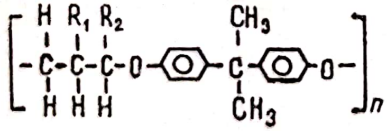
Este de subliniat, că o preocupare în perfecționarea diferitelor metode de sinteză a polimerilor este obținerea lor direct din produse naturale, excluzînd stadiile intermediare impuse de obținerea și purificarea monomerului. Studii recente arată că este în adevăr posibilă o asemenea simplificare, unele laboratoare din lume, lucrînd deja la obținerea polimerilor direct din hidrocarburi sau derivații lor, utilizînd reacții de dehidropolimerizare, dehidropolicondensare sau polirecombinare.

Numeroase noi obiective, probleme nerezolvate, apar în fața chimiei macromoleculare moderne. Astfel dacă timp îndelungat s-a considerat că proprietățile polimerilor sînt exclusiv determinate de compoziția lor chimică, de configurația și dimensiunile macromoleculelor, astăzi literatura de specialitate oferă date convingătoare cu privire la existența unor alți factori, cum ar fi conformația lanțurilor, împachetarea lor, precum și organizarea la nivel supramolecular ce joacă un rol de primă importanță în determinarea proprietăților polimerului și comportarea lor în diferite transformări chimice. Un merit deosebit de a fi descoperit și dezvoltat legătura existentă între organizarea supramoleculară a combinațiilor macromoleculare și proprietăți, revine lui V. A. Karghin.

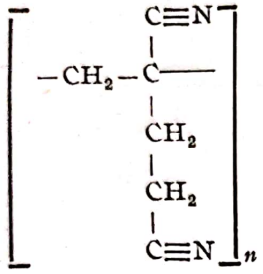
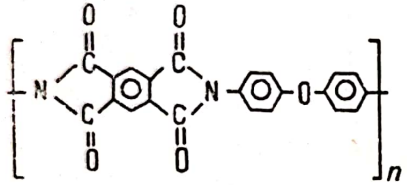
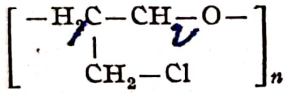
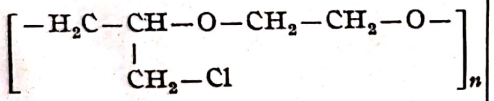
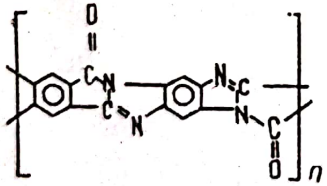
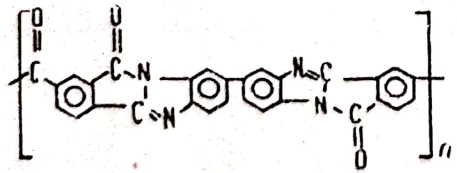
Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2

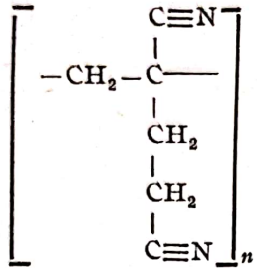
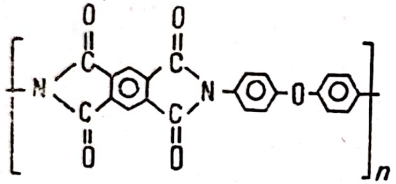
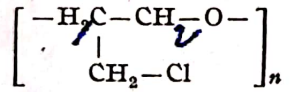
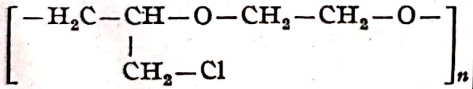
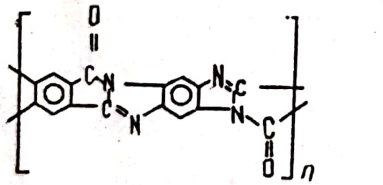
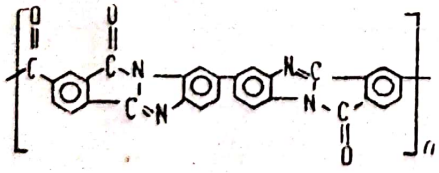
Noi tipuri de polimeri

Anul	Denumirea	Unitatea structurală	Monomerii	Principalele proprietăți	Aplicații	Producător	Bibl.
1	2	3	4	5	6	7	8
1955	Poli(benz-imidazoli)		Izoftalat de difenil + 33′ diamino benzidină	Solubili în solvenți puternic polari. Înaltă termostabilitate în absența aerului (450 °C)	Adezivi ce permit lipirea metalelor, fibre textile utilizabile pt. costumele cosmonauților, etc.	Du Pont S.U.A.	[88]
1959	Polioxi-fenilene	$[-C_6H_2(CH_3)_2O-]_n$	2,6 dimetil fenol-1 (prin policondensare oxidativă)	Opaci, termoplastici, autoextingibili, nu se aprind prin încălzire; rezistență excepțională la hidroliză. Își păstrează rezistența mecanică nealterată pînă la 200 °C	Instrumente chirurgicale, izolatori electrici pentru înaltă frecvență, organe pt. pompe, turbine	General Electric Co S.U.A.	Citat în [89]
1961	Polimeri cu nuclee furanice		Metil vinil eter + anhidridă maleică	Prezintă proprietăți coloid-protectoare. Prin hidroliză și esterificarea uneia dintre grupele acide rezultă un poliester utilizabil în cosmetică, ca adeziv, ca agent de finisare textilă, etc.	În industria fotografică, cerneluri pt. imprimare. Prin reticulare cu agenți polifuncționali dă rășini anticorosive și lianți pt. materiale ceramice.	General Anilin & Film Co New-York S.U.A.	[90]
1962	Polimeri fenoxi		Epiclorhidrine + polifenoli	$n \simeq 100$; Polimeri termoplastici duri, rigizi, insensibili la îmbătrînire. Se reticulează cu izocianați la temperatura ambiantă, sau cu melamină la temperatură ridicată	Confecționarea buteliilor nedeformabile, căptușirea aparaturii chimice, ambalaje, adezivi, cleiuri	Union Carbide S.U.A.	Citat în [89]

Scanned with OKEN Scanner

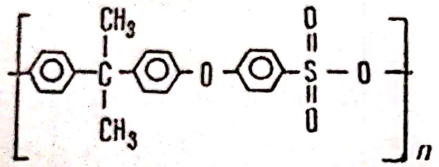
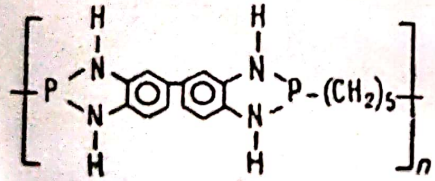
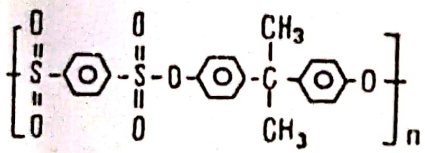
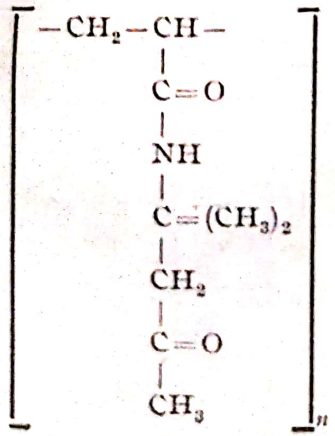
1963	Polimetilen-glutaro-nitrili		Dimerul acrilonitri-lului (M.G.N.)	Prin modificarea fibrelor acrilice cu M.G.N. acestea se pot fila din topitură, prin copolimerizare cu butadiena rezultă un elastomer rezistent la uleiuri şi cu flexibilitate ridicată	Modificarea fibrelor acrilice	U.S.Ind. Chemical (Division of National Distillers)	[91, 92]
1963	Poliimide		Dianhidrida unui acid aromatic tetrabazic + diamină aromatică	Infuzibile şi insolubile. Excepţională rezistenţă la căldură (260° în servici continuu şi 450° la durate mici). Tenacitate, flexibilitate, rezistenţă la şoc foarte ridicată. Nu sînt atacate de solvenţi organici şi acizi. Proprietăţi dielectrice	Aplicaţii în domeniul spaţial, izolanţi pt. bobinaje electrice. Prin încălzire la 850° devine un bun semiconductor.	Du Pont Wilmington (Del) General Electric, Amoco, Westinghouse S.U.A.	Citat în [89]
1964 1965	Poli (cloreteri)	 	Epiclorhidrina propilen-glicolului Epiclorhidrină + epoxidul etenei sau propenei	Elastomeri rezistenţi la acţiunea căldurii, oxigenului, ozonului. Flexibilitate ridicată, suplete. Insolubili în uleiuri, rezistenţi la abraziune.	Confecţionarea pieselor auto, pentru nave cosmice, avioane. Adezivi, izolatori pt. cabluri.	Hercule Powder Co Wilmington (Del) S.U.A.	[93]
1965	Poliamida-zopirolone (polipirone)	 	Dianhidrida piromelitică + tetramine aromatice simetrice Dianhidrida acidului benzofenon-tetracarboxilic + poliamină diaromatică	Termostabilitate apreciabilă (500 °C). Rezistivitate electrică: $4 \cdot 10^{-12}$ ohm/cm Cea mai înaltă rezistenţă la radiaţii comparativ cu toţi polimerii cunoscuţi (10000 megarad; poliesterii: 200 megarad)	Adezivi, filme, obiecte termorezistente (500 °C) sau la durate mici (10000 °C). Izolaţii termice la aparate de zbor spaţial.	—	[94]

Scanned with OKEN Scanner

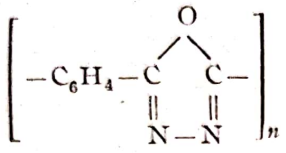
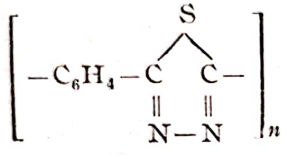
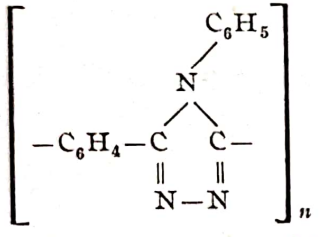
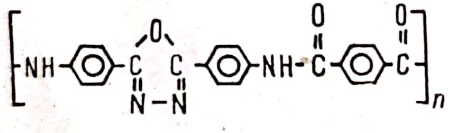
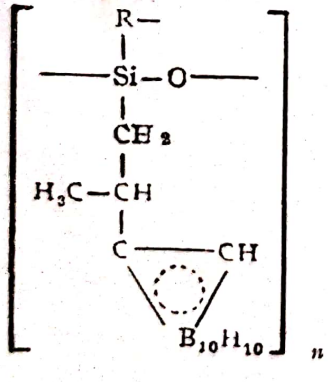
1963	Polimetilen-glutaro-nitrili		Dimerul acrilonitri-lului (M.G.N.)	Prin modificarea fi-brelor acrilice cu M.G.N. acestea se pot fila din topitură, prin copolimerizare cu bu-tadiena rezultă un elastomer rezistent la uleiuri şi cu fle-xibilitate ridicată	Modificarea fibre-lor acrilice	U.S.Ind. Chemi-cal (Division of Natio-nal Dis-tillers)	[91, 92]
1963	Poliimide		Dianhidrida unui acid aromatic tetrabazic + diamină aromatică	Infuzibile şi insolu-bile. Excepţională rezistenţă la căldură (260° în servici con-tinuu şi 450° la du-rate mici). Tenaci-tate, flexibilitate, re-zistenţă la şoc foarte ridicată. Nu sînt a-tacate de solvenţi or-ganici şi acizi. Pro-prietăţi dielectrice	Aplicaţii in dome-niul spaţial, izo-lanţi pt. bobinaje electrice. Prin încălzire la 850° devine un bun semiconductor.	Du Pont Wilming-ton (Del) General Electric, Amoco, Westing-house S.U.A.	Citat în [89]
1964 1965	Poli (cloreteri)	 	Epiclorhi-drina pro-pilen-glico-lului Epiclorhi-drină+epo-xidul etenei sau propenei	Elastomeri rezistenţi la acţiunea căldurii, oxigenului, ozonului. Flexibilitate ridica-tă, suplețe. Insolu-bili în uleiuri, rezis-tenţi la abraziune.	Confecţionarea pieselor auto, pentru nave cos-mice, avioane. Adezivi, izola-tori pt. cabluri.	Hercule Powder Co Wilming-ton (Del) S.U.A.	[93]
1965	Poliamida-zopirolone (polipirone)	 	Dianhidrida piromeliti-că + tetra-mine aro-matice si-metrice Dianhidrida acidului benzofenon-tetracar-boxilic + poliamină diaromatică	Termostabilitate a-preciabilă (500°C). Rezistivitate electri-că: $4 \cdot 10^{-12}$ ohm/cm Cea mai înaltă rezis-tenţă la radiaţii com-parativ cu toţi poli-merii cunoscuţi (10000 megarad; po-liesterii: 200 mega-rad)	Adezivi, filme, obiecte termore-zistente (500°C) sau la durate mici (10000°C). Izolaţii termice la aparate de zbor spaţial.	—	[94]

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2 (continuare)

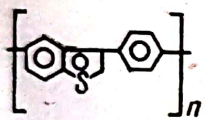
Anul	Denumirea	Unitatea structurală	Monomerii	Principalele proprietăți	Aplicații	Producător	Bibl.
1	2	3	4	5	6	7	8
1965	Polisulfone		pp'diclorfenilen sulfonă + bisfenol A.	Termostabili, rezistenți la oxidare, la radiații ionizante, la acțiunea hidrocarburilor aromatice, se autosting	Piese auto, foi și filme, fire și cabluri izolatoare, piese pentru circuitele calculatoarelor electrice	Union Carbide S.U.A.	Citat în [89]
1966	Poli(benzfosfoimidazoli)		33'diamino benzidină + acizi disau polifosforici	Termostabili, solubili în solvenți puternic polari.	Filme și fibre pt. țesături speciale	U.R.S.S.	[96]
1966	Polisulfonați		Disulfoclorură aromatică + bisfenol A	Polimeri rigizi, strălucitori, transparenți. Mai rezistenți la hidroliză și aminoliză decît policarbonații	Filme, fibre textile	Borg-Warnet S.U.A.	[95]
1966	Poli(diacetonacrilamida)		Diacetonacrilamida	Rezistență remarcabilă la raze UV. Filmele prezintă înaltă permeabilitate la gaze și vapori. Insolubil în apă dar se umflă ușor în ea	Membrane permeabile la vapori, site reticulare, agent de floculare a apelor uzate, utilizări în industria hîrtiei și de finisare textilă.	Lubrizol Corp Cleveland Ohio	[89]

Scanned with OKEN Scanner

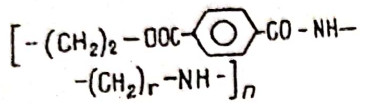
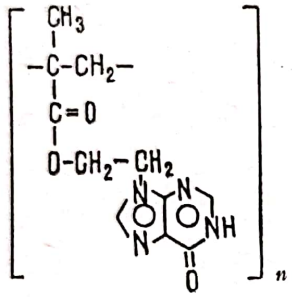
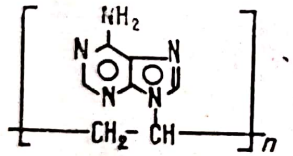
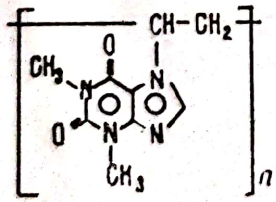
1966	Polimeri cu heterocicli : Poli(fenilen-1-oxo-3,4 diazoli)		Hidrazide + biscloruri acide	Rezistență mecanică ridicată la temperaturi ridicate (400°, 500°). Rezistență la oxidare, radiații γ și UV	Confecționarea organelor pt. aparatele de zbor interplanetar ; filtrelor industriale pt. gaze corosive, căptușirea aparaturii chimice	Du Pont S.U.A.	[89]
	Poli(fenilen 1-tia-3,4-diazoli)						
	Poli(fenilen-triazoli)						
	Copolimerii amidelor ciclice						
1967	Polimeri carboran-siloxanici		—	Polimeri termostabili, cu proprietăți dielectrice, rezistență mecanică ridicată, aderă la sticlă, lemn, metale.	—	U.R.S.S.	[97]

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2 (continuare)

Anul	Denumirea	Unitatea structurală	Monomerii	Principalele proprităţi	Aplicaţii	Producător	Bibl.
1	2	3	4	5	6	7	8
1968	Poli(ceto-sulfuri)	$\left[-S-Ar-S-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\right]_n$	Di-α-halogenmetil-cetone + ditiofenoli	Înaltă termostabilitate	—	U.R.S.S. (obţinuţi în fază de laborator)	[98]
			Rezultă prin dehidrociclizarea poli(cetosulfurilor)				
1968	Poliamine cu triple legături	$[-N(C_6H_5-)-CH_2-C\equiv C-CH_2-]_n$	1,4 diclor butin-2 + anilină, α-naftilamină, p-fenilendiamină, benzidină	—	—	U.R.S.S. (obţinuţi în fază de laborator)	[99]
		$\left[\begin{array}{l}-N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-\\ \quad\vert\\ \quad C_6H_4\\ \quad\vert\\ -N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-\end{array}\right]_n$					
		$\left[\begin{array}{l}-N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-\\ \quad\vert\\ \quad C_6H_4\\ \quad\vert\\ \quad C_6H_4\\ \quad\vert\\ -N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-\end{array}\right]_n$					

Scanned with OKEN Scanner

1969	Polimer mixt poliester poliamidic		Poli(etilentereftalat + diamine prin policondensare mecanochimică	Termostabili, semiconductori	—	R.S.R. (obținuți în fază de laborator)	[100]
1969	Polimeri vinilici pe bază de acizi nucleici		Hipoxantină + carbonat de etilen→ 9 (2 hidroxietil) hipoxantină + clorură de metacril → 9-(2'metacriloxietil) hipoxantină	—	—	Japonia (obținuți în fază de laborator)	[101, 102]
			9-viniladenină	Poli(9-viniladenina) în prezența sol. apoase de acid ribonucleic dă efect hipocrom	—	—	
			7-vinil teofilină	—	—		

Sînt încă în discuţie numeroase mecanisme ale reacţiilor de sinteză a polimerilor, care perfecţionîndu-se oferă noi direcţii de lucru şi deschid în acelaşi timp perspective transpunerii la scară industrială a numeroase procedee oferind tehnicii noi materiale cu proprietăţi superioare. Domeniile aplicative la rîndul lor stimulează şi intensifică eforturile pentru realizarea de sinteze, avînd drept rezultat noi polimeri carbo- şi heterocatenari care să contribuie prin calităţile lor la rezolvarea obiectivelor majore ale secolului nostru.

Considerăm util să încheiem această discuţie prin prezentarea cîtorva dintre cele mai noi clase de polimeri, majoritatea lor deja produse la scară industrială, împreună cu proprietăţile şi domeniile lor de aplicare cele mai semnificative (tabela 2), iar altele ce prezintă deosebită importanţă teoretică, deschizînd drumuri noi chimiei macromoleculare [98—102].

În ţara noastră, ridicarea chimiei macromoleculare la rang de ştiinţă ca şi industrializarea produselor oferite de metodele sale, poate fi considerată aproape exclusiv, opera regimului socialist. Pînă în 1944, se produceau doar mici cantităţi de bachelită, celuloid, galalit, viscoză, în fabrici mici, cu utilaj puţin perfecţionat, astfel că în anul 1948, la naţionalizarea principalelor mijloace de producţie, industria de polimeri era practic inexistentă, iar în învăţămînt şi cercetare nu existau preocupări consolidate în această direcţie.

Analizînd posibilităţile de valorificare a resurselor naturale cel de al VII-lea Congres al P.C.R. a stabilit ca în anul 1960 producţia de materiale plastice, fibre şi fire sintetice să atingă 16 000—17 000 t. A intrat astfel în funcţiune în anul 1957 o staţie semiindustrială pe poli(clorură de vinil) la Combinatul chimic-Tîrnăveni şi în 1959 o instalaţie industrială la Uzina chimică-Turda, ambele utilizînd ca materie primă acetilena din carbid. Congresul al VIII-lea a prevăzut noi măsuri pentru creşterea sectorului de materiale plastice şi răşini sintetice, determinînd creşterea producţiei la peste 75 mii tone în anul 1965.

În această perioadă prin construirea în cadrul grupului industrial de petrochimie-Borzeşti, a unei instalaţii de producere a acetilenei prin cracarea gazelor naturale (metan + propan) în arc electric, a fost posibilă lărgirea producţiei de poli(clorură de vinil), realizîndu-se o instalaţie de 36 000 t/an. În acelaşi timp, la acest combinat a început şi fabricarea polistirenului avînd la bază prelucrarea etilbenzenului livrat de rafinăriile din industria petrolului, după un proces tehnologic elaborat de specialişti români. Anul 1965 marchează o nouă realizare de seamă a industriei chimice româneşti, prin intrarea în funcţiune a instalaţiei de polietilenă de joasă presiune (24 000 t/an) la Combinatul petrochimic-Ploieşti, valorificînd superior propanul livrat de Rafinăria-Brazi.

La sfîrşitul anului 1969 încă două mari unităţi industriale — Combinatul petrochimic-Piteşti şi Combinatul chimic-Rîmnicu-Vîlcea, aduc anual în circuitul produselor industriale încă 55 000 t polietilenă de joasă presiune şi 36 000 t poli(clorură de vinil).

Directivele Congresului al X-lea al P.C.R. prevăd în continuare dezvoltarea susţinută a producţiei de materiale plastice în România: „Va creşte

producția de fire și fibre chimice, cu deosebire a celor sintetice. Producția de mase plastice va fi orientată spre realizarea de noi sortimente — polietilenă de joasă presiune, poliesteri și alte rășini sintetice; se va dezvolta în continuare fabricația de policlorură de vinil, polietilenă de înaltă presiune, polistiren și alte materiale pentru înlocuirea metalelor, lemnului și a pielii, precum și pentru satisfacerea nevoilor sporite de ambalaje ale economiei. În industria cauciucului sintetic, producția va trebui să sporească în special pe seama însușirii în fabricație a unor noi sortimente, cu caracteristici superioare, destinate să înlocuiască în proporție însemnată consumul de cauciuc natural." Ritmul de creștere a producției de polimeri în perioadele 1966—1970 și 1971—1975 este superior celui estimat pe plan mondial (tabela 3).

Tabela 3

Ritmul dezvoltării producției de polimeri în perioada 1960—1975 [104]

Nivelul de producție	Producția realizată, mii t		Producția estimată, mii t		1970—65	1975/70
	1960	1965	1970	1975		
Mondial	6 700	13 000	23 000	39 000	1,76	1,7
Franța	344	677	1 500	—	2,21	—
R. S. România	12,4	76	210	440	2,76	2,10

În procesul dezvoltării producției de polimeri în țara noastră s-a ținut seama atît de cerințele interne cît și de tendințele existente pe plan mondial construindu-se capacități pentru fabricarea poli(clorurii de vinil), polistirenului, polietilenei de joasă presiune, aminoplastelor, care au cele mai largi utilizări în industria ambalajelor, tehnologiei construcțiilor, industriei constructoare de mașini, electrotehnică, agricultură, etc.

Nivelul producției mondiale și în țara noastră în anii 1965—1970 la o serie de produse ale acestui sector rezultă din tabela 4.

Alături de capacitățile de producție, realizînd sinteza polimerilor, s-a dezvoltat și industria prelucrătoare, care acoperă principalele procedee cunoscute (injecție, extrudere, suflare, vacuumare, calandrare, spumare). Capacitatea de prelucrare totală crește de la 55 000 t în anul 1965 la 110 000 t în 1970.

Extinderea în domeniile cele mai variate a polimerilor sub formă de rășini, sau de produse prelucrate este determinată de considerente de ordin tehnic și economic printre care: greutatea lor specifică mică (0,94—1,6, față de 11,3 la plumb, 8,9 la cupru, 7,8 la fier și 2,7 la aluminiu), se prelucrează mai ușor decît metalele, au proprietăți electroizolante superioare, nu se oxidează, unele sînt transparente, rezistă la agenți chimici și au o bază de materii prime accesibilă. Cîteva concluzii cu privire la eficiența economică a unor produse prelucrate din mase plastice rezultă din tabela 5.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4

Nivelul producției mondiale și în țara noastră (în mii tone) la cîteva materiale polimere principale, în perioada 1965/1970 [104]

Denumirea	Anul	Total mondial	S.U.A.	Japonia	Italia	Franța	R. S. România
PVC	1965	3 000	932	484	325	215	—
	1970	5 200	1 500	—	—	420	78
Polietilenă de joasă densitate	1965	2 200	1 000	300	143	100	—
	1970	5 000	1 700	540	350	240	72
Polistiren și copolimeri	1965	1 700	900	125	91	82	—
	1970	2 800	—	—	—	—	10
Polietilenă de înaltă densitate	1965	685	350	82	17	12	—
	1970	1 620	513	—	80	35	—
Polipropilenă	1965	310	168	58	28	6	—
	1970	1 780	—	—	—	—	—
Poliesteri	1965	1 400	173	38	25	25	—
	1970	2 100	—	—	—	—	3
Poliacrilați	1965	400	110	12	—	3,5	0,4
	1970	1 100	—	—	—	—	0,5
Aminoplaste	1965	2 500	690	324	—	140	
	1970	3 400	—	—	—	—	40

Tabela 5

Eficiența economică a cîtorva produse prelucrate din mase plastice [105]

Destinația	Materiale utilizate	Timp de prod. min/buc	Economii rezultate din utilizarea unei tone de material plastic		
			Material plastic kg	Ore de muncă	Nr. de muncitori
Diferite piese pentru telefoane	în trecut: bronz	0,025	26	—	—
	în prezent: poliamide	0,0055	1,5	14 745	31
Piese pentru apometre	în trecut: alamă	0,5	320	—	—
	în prezent: poliamide	0,09	3	5 500	24
Găleți de apă	în trecut: tablă emailată	1,3	9,0	—	—
	în prezent: polietilenă de mare densitate	0,57	1,5	1 754	0,09
Recipiente pentru transportul berii	în trecut: tablă zincată	4,28	20,0	—	—
	în prezent: polietilenă de mare densitate	1,9	4,0	1 251	0,06

Scanned with OKEN Scanner

Dezvoltarea deosebită pe care a parcurs-o într-un timp scurt industria polimerilor în țara noastră și atenția ce i se acordă rezultă concludent din analiza datelor cuprinse în tabela 6 .

Tabela 6

Dezvoltarea producției de mase plastice, rășini sintetice, fire și fibre chimice în R. S. România în perioada 1938/1975 [106]

Materiale plastice și rășini sintetice	1938	1950	1955	1960	1965	1970	1975
	–	100%	294%	345%	210 ori	631 ori	1 200 ori
Fibre și fire chimice	100%	268%	308%	408%	24,6 ori	89 ori	153 ori

Alături de această efervescentă dezvoltare a producției industriale, în anii puterii populare, institutele Academiei Române ale Ministerului Industriei Chimice, unitățile învățământului chimic superior, s-au consolidat ca puternice centre științifice, care au promovat în ultimii 25 de ani cercetări de înalt nivel teoretic și aplicativ în domeniul chimiei compușilor macromoleculari. Este meritul Partidului Comunist Român și conducerii noastre de stat de a fi înțeles că această ramură a chimiei, chimia polimerilor se plasează în frontul științelor chimice moderne și de a-i fi acordat toată atenția pentru ca succesele sale să se situeze la înalta cotă cu care participă în etapa actuală la progresul general al României Socialiste.

Scanned with OKEN Scanner

3
OBIECT, NOȚIUNI, NOTAȚII

3.1. OBIECTUL CHIMIEI MACROMOLECULARE

Chimia macromoleculară în accepțiunea modernă și în același timp cea mai largă, *studiază compușii organici, anorganici și micști (elementorganici) a căror masă moleculară depășește valoarea* 10^4 [*107*]. Asemenea combinații sînt formate din *macromolecule* sau *macroioni*. *Macroionii*, cunoscuți și sub denumirea de *polielectroliți* se constituie la rîndul lor din *particule macrocationice, macroanionice* sau *macroamfolite*, conținînd *contraioni mono-, bi-sau polivalenți*.

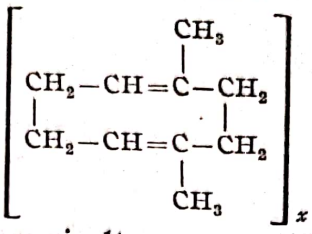
Noțiunea de macromoleculă, după vii și pasionate discuții, s-a impus de 4 decenii în acest domeniu de specialitate, învingînd vechea concepție a micelelor, ca elemente constitutive fundamentale ale structurilor polimere, apărată timp îndelungat de creatorii și discipolii săi. Este meritul lui H e r m a n n S t a u d i n g e r, care în 1922, i-a precizat conținutul și conferit sensul actual, deși intuitiv, ideea înlănțuirilor atomice de mare lungime a fost sesizată anterior.

Prima probă a existenței unor molecule organice de mari dimensiuni, a fost furnizată de F. M. R a o u l t și J. H. V a n ' t H o f f [108, 109], care au efectuat determinări de mase moleculare pe cale crioscopică la cauciuc, amidon și nitroceluloză, găsind valori ce variau între 10 000—40 000. Chimiștii timpului au refuzat însă să aprecieze și să accepte această nouă idee, care pusă între coordonatele teoretice caracterizînd substanțele coloidale nu dădea satisfacții. În concluzie s-a spus că „soluția lui F. M. R a o u l t nu se poate aplica substanțelor în stare coloidală".

În perioada 1890—1910 ideea complecșilor moleculari a fost în genere acceptată și utilizată la explicarea structurilor polimere încercîndu-se includerea lor în categoria agregatelor fizice din molecule mici, sugerîndu-se chiar ideea polimerizării. Astfel cauciucul era privit ca un compus alcătuit din secvențe scurte izoprenice, sau rezultînd prin înlănțuiri ciclice. Structura însăși a izoprenului s-a cunoscut în această etapă, el fiind izolat în 1860 prin piroliza cauciucului natural. Confuzia generală, se datora însă imposibilității demonstrării existenței grupelor finale în macromoleculele studiate, impunînd din această cauză, în mod eronat, ideea structurii ciclice a catenelor de cauciuc, avînd drept verigă de bază ciclooctadiena. În concepția

Scanned with OKEN Scanner

timpului numeroase asemenea cicluri se reuneau prin asociaţii moleculare conducînd la substanţe coloidale, de forma:



În acelaşi timp, mai existau şi alte reprezentări, mai mult sau mai puţin corecte (cu caracter de ipoteză), ale înlănţuirilor atomice lungi ca în cazul poli(etilenglicolului) ($n = 6$) (1860) sau poli(acidului metacrilic) (1880). H. S t a u d i n g e r a formulat însă pentru prima dată bazele fizico-chimice ale noţiunii de macromoleculă, demonstrîndu-i caracterul general.

Noţiunea de micelă acceptată anterior în domeniul chimiei macromoleculare prezenta dificultăţi. Ea impunea distincţia dintre legăturile homeopolare calificate ca principale, ce reunesc atomii unei molecule sau ale unui ion complex, de cele denumite secundare, a căror natură rămînea nedeterminată, legînd relativ puternic moleculele în interiorul micelei; în sfîrşit mai interveneau interacţiunile slabe asigurînd coeziunea micelelor în substanţa solidă. Asocierea moleculară explicabilă în cazul săpunurilor prin polaritatea puternică tipică pentru anionii acizilor graşi, nu este justificată la moleculele nepolare, sau slab polare de natura cauciucului sau celulozei. Nu se puteau face diferenţieri între interacţiunile intra şi intermicelare.

Acceptarea caracterului macromolecular al înlănţuirilor atomice lungi deja cunoscute elimina toate aceste dificultăţi. Ea aducea chimiei polimerilor o unitate de concepţie, amplu verificată astăzi. Pentru a demonstra realitatea noţiunii de macromoleculă H. S t a u d i n g e r, ia ca bază continuitatea proprietăţilor şi structurii, care se manifestă într-o serie homoloagă de polimeri liniari, plecînd de la termenii micromoleculari către cei macromoleculari. Lucrările sale se referă mai ales la poli(oximetilene), polimeri liniari ai aldehidei formice ce pot fi preparaţi cu grade de polimerizare eşalonate între cîteva unităţi şi cele de ordinul miilor, determinabile prin numărul funcţiunilor terminale, uşor dozabile:

$$HO-CH_2-O-CH_2- \;.\;.\;.\;.\;.\; O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-OH$$

Pe măsura creşterii gradului de polimerizare se constată variaţia continuă a proprietăţilor fizice, astfel: temperatura de topire se ridică, tinzînd către o limită, solubilitatea scade, caracterul coloidal care nu există la termenii mici, devine vizibil. Aceste observaţii sînt ulterior verificate pentru numeroase alte serii homoloage, finalizate prin compuşi macromoleculari. Concludente sînt astfel rezultatele obţinute în seria parafinelor, care începînd cu metanul, se dezvoltă pînă la termeni macromoleculari, rezultaţi prin polimerizarea etenei şi formaţi prin înlănţuiri liniare conţinînd uneori mai mult de 20 000 grupări metilenice.

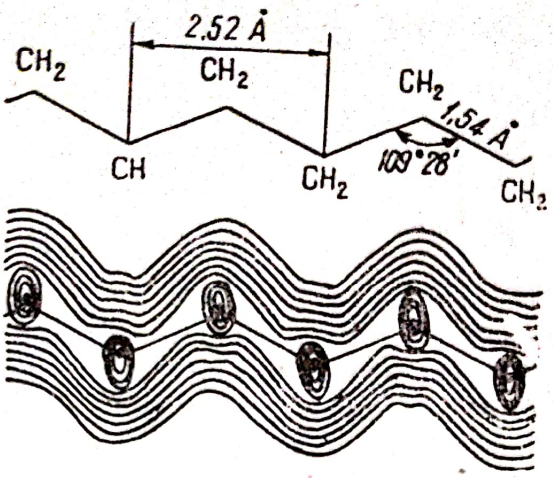


Fig. 1 Redistribuirea densității electronice în polimetilene [112]

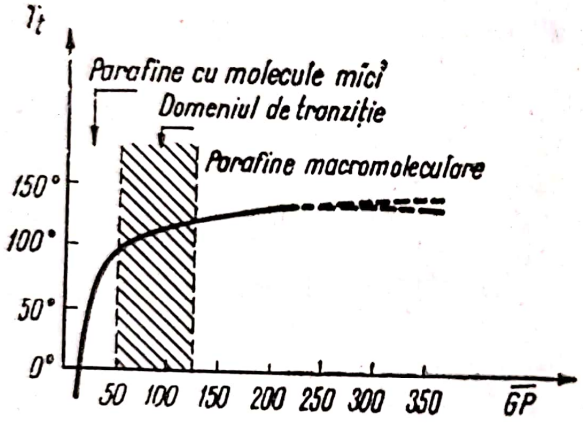


Fig. 2 Variația temperaturii de topire a parafinelor normale $(CH_2)_n$ în funcție de gradul de polimerizare [112]

Prin difracția razelor X, determinînd redistribuirea densității electronice în domeniile cristaline, s-a putut dovedi pentru întreg intervalul maselor moleculare acoperind seria homoloagă a polimetilenelor, continuitatea structurii, caracterizată prin existența atomilor de carbon, uniți covalent prin legături de 1,54Å, formînd unghiuri tetraedrice de 109°28′, ce imprimă lanțului forma unui zig-zag regulat (fig. 1).

Curba reprezentînd temperatura de topire a parafinelor normale crește mai întîi rapid cu numărul atomilor de carbon, apoi se flexionează și se observă la parafinele macromoleculare obținute prin polimerizarea etenei la joasă presiune o temperatură de topire cuprinsă în intervalul 135—140° (fig. 2)., ce concordă bine cu cea prevăzută de către K. Meyer și van der Wyk, pentru parafine avînd grade de polimerizare superioare celui de 1 000, utilizînd formula:

$$\frac{1}{T_t} = 2{,}393 \cdot 10^{-3} + \frac{17{,}1}{n} \cdot 10^{-3},$$

stabilită pe baza temperaturilor de topire ale parafinelor inferioare.

Variația continuă a proprietăților fizice pe măsura modificării numărului de atomi ce intră în alcătuirea moleculei, dă posibilitatea delimitării domeniului micro-de cel macromolecular, cu sublinierea că trecerea nu se face brusc, ci treptat o clasă trece în cealaltă.

Prima caracteristică cu totul specifică substanțelor macromoleculare este masa lor moleculară. La substanțele constituite din molecule mici, aceasta este o constantă care caracterizează individualitatea combinației chimice. Modificarea masei moleculare în aceste condiții, marchează întotdeauna schimbări calitative, treceri la noi substanțe, însoțite firesc de transformarea sensibilă a proprietăților. Prin trecerea de la un reprezentant al seriei la altul, modificînd deci masa moleculară, proprietățile fizice ale substanțelor obținute se schimbă în așa măsură, încît ele pot constitui criterii de caracterizare a fiecărui homolog și în același timp de delimitare a combinațiilor micro-de cele macromoleculare.

Modificarea proprietăților fizice în limitele unei serii homoloage, este determinată de fapt de raportul a doi parametri structurali fundamentali

Scanned with OKEN Scanner

— diferența homoloagă și masa moleculară a termenului dat. Vom ilustra modul specific în care contribuie acest raport la modificarea continuă a punctului de fierbere, pe măsura creșterii masei moleculare, în aceeași serie a hidrocarburilor parafinice (tabela 7, fig. 3).

Tabela 7

Dependența temperaturii de fierbere a hidrocarburilor de masa lor moleculară [112]

Hidrocarbura	Formula chimică	Masa moleculară	Diferența homoloagă raportată la masa moleculară %	Temperatura de fierbere °C	Creșterea temperaturii de fierbere
Metan	CH_4	16	—	—161,6	—
Etan	C_2H_6	30	47	—88,6	73
Propan	C_3H_8	44	32	—42,1	46,5
n-Butan	C_4H_{10}	58	24	—0,5	41,6
n-Pentan	C_5H_{12}	72	20	—36	36,5
Gentriacontan	$C_{31}H_{64}$	436	—	302	—
Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	450	3,1	310	8
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	492	—	391	—
Hexatriacontan	$C_{36}H_{74}$	506	2,7	—	—
Polietilenă	$C_{100}H_{202}$	1 402	—	—	—
Idem	$C_{101}H_{204}$	1 416	1	—	—
Idem	$C_{1000}H_{2002}$	14 002	—	—	—
Idem	$C_{1001}H_{2004}$	14 016	0,1	—	—

În domeniul compușilor organici, caracterizați prin molecule mici, variația temperaturii de fierbere produsă de introducerea unei grupări metilenice, care asigură trecerea de la primul termen (metan) la următorul, avînd drept rezultat variația masei moleculare cu aproximativ 47% (tabela 7), este însemnată (73 °C). Pe măsura creșterii acestuia, contribuția adusă de aceeași grupă la modificarea proprietăților fizice, în speță a punctului de fierbere, se va diminua, așa cum se observă la compararea altor doi termeni succesivi superiori conținînd de exemplu 31 și 32 atomi de carbon (gentriacontan și dotriacontan), ce diferă tot printr-o grupare $—CH_2—$, care de data aceasta produce o variație a masei moleculare doar de 3,1% și în consecință punctele de fierbere diferă doar cu 8 °C. Mai departe, în cazul unei polietilene avînd o masă moleculară de 1 400,

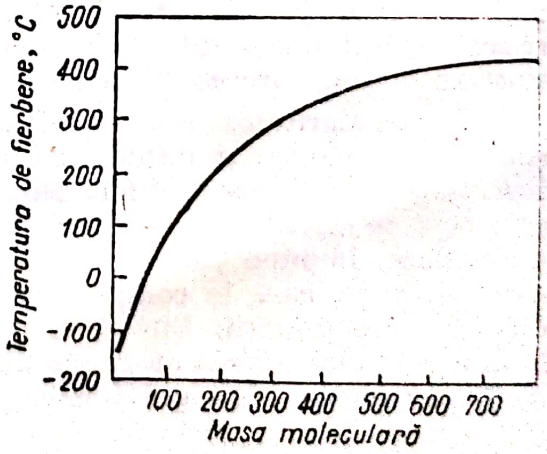


Fig. 3 Dependența temperaturii de fierbere a hidrocarburilor de masa lor moleculară [113]

influenţa procentuală a diferenţei homoloage este doar 1%, pentru lanţuri de 10 ori mai lungi trece sub 0,1%, fiind cu totul neglijabilă în privinţa modificării punctului de fierbere.

Astfel contribuţia procentuală a raportului diferenţă homoloagă/masă moleculară devine un criteriu pentru delimitarea domeniului micro- de cel macromolecular. Se atribuie caracter macromolecular unei substanţe la care adăugarea unei singure unităţi structurale nu produce modificarea sensibilă a proprietăţilor fizice, mai ales a celor visco-elastice. Deci de la o valoare determinată a masei moleculare termenii seriei homoloage îşi pierd individualitatea, iar noţiunea de serie polimer-homoloagă nu are sens. Aceleaşi concluzii rezultă de altfel şi urmărind variaţia temperaturii de topire cu gradul de polimerizare (fig. 2), segmentul ascendent al curbei corespunzînd compuşilor micromoleculari, cel de tranziţie oligomerilor, iar partea la care nu se mai constată modificarea sensibilă a temperaturii de topire, defineşte domeniul macromolecular.

Este de asemenea interesant de subliniat, că la compuşii macromoleculari, unele proprietăţi nu mai sînt nete, ceea ce se evidenţiază cu claritate mai ales în cazul temperaturii de topire (care nu numai că nu corespunde unui punct fix, dar variază într-un interval relativ larg la aceeaşi combinaţie). Această comportare este explicabilă pe de o parte prin faptul că cristalinitatea compuşilor macromoleculari este departe de a fi perfectă, iar pe de altă parte prin aceea că substanţa este alcătuită din lanţuri cu mase moleculare diferite.

Noţiunea de moleculă, se particularizează de fapt în cea de macromoleculă, ele nu se disting decît prin numărul atomillor legaţi unul de altul În această lumină macromolecula reprezintă un ansamblu de atomi, uniţi prin legături covalente, densitatea electronică dintre aceştia păstrînd o valoare finită. Această interpretare este valabilă şi pentru macroioni.

Compuşii macromoleculari, naturali sau sintetici se caracterizează prin heterogenitatea masei moleculare definită prin termenul de polimolecularitate ; polimolecularitatea este produsul a numeroase cauze, dintre care cele mai frecvente sînt : caracterul întîmplător al reacţiilor de transfer sau întrerupere, reactivitatea diferită a centrilor activi, sau desfăşurarea în timpul sintezei a unor procese concurente de degradare.

Polimolecularitatea este specifică polimerilor, diferenţiindu-i de alte substanţe organice şi influenţînd în măsură importantă proprietăţile lor fizico-mecanice. Acestea diferă chiar la acelaşi compus dacă a fost obţinut prin metode diferite. Deci caracterizarea completă a unei combinaţii macromoleculare, impune cunoaşterea curbei de distribuţie a diferitelor specii moleculare pe care le conţine, ce se obţine prin operaţia îndelungată şi dificilă a fracţionării. Din acest motiv de cele mai multe ori, se recurge la definirea unor valori medii ale masei moleculare, cele mai frecvente fiind mediile numerice sau gravimetrice.

Scanned with OKEN Scanner

3.2. NOȚIUNI FUNDAMENTALE

Ținînd seama de dimensiunile mari ale macromoleculelor sau macroionilor, descifrarea structurii lor ar fi extrem de complicată, sau chiar imposibilă dacă compușii macromoleculari, naturali sau sintetici, *n*-ar respecta în general, un *principiu de constituire* relativ simplu, constînd în *repetarea de-a lungul lanțului a unei unități structurale fundamentale.*

Unitatea structurală, asimilată uneori cu termenul de *„mer"* corelează compoziția elementară a compusului cu structura chimică, fiind definită prin *gruparea minimă de atomi care se repetă periodic de-a lungul lanțului macromolecular.* În cazul polimerizării se mai poate face uz, avînd aceeași semnificație și de termenul *unitate monomeră.*

Unitățile structurale diferă ca mărime, structură și compoziție, în funcție de natura substanțelor utilizate, la obținerea compusului macromolecular. Astfel:

— în cazul polimerizării vinilice:

$$n\underset{\text{monomer}}{CH_2{=}CH(R)} \rightarrow -CH_2-CH(R)-\underbrace{\left[-CH_2-CH(R)-\right]_{n-2}}_{\text{polimer}}-CH_2-CH(R)-;\quad \underbrace{-CH_2-CH(R)-}_{\text{unitatea structurală}} \qquad [3-1]$$

— în cazul polimerizării ciclurilor:

$$n\underset{\text{oxid de etilen}}{CH_2-CH_2(O)} \rightarrow -CH_2-CH_2-O-\underbrace{\left[-CH_2-CH_2-O-\right]_{n-2}}_{\text{poli (etilenoxid)}}CH_2-CH_2-O-;$$

$$\underbrace{-CH_2-CH_2-O-}_{\text{unitatea structurală}} \qquad [3-2]$$

$$n\underset{\text{ε caprolactama}}{(CH_2)_4(CH_2-NH)-CO} \rightarrow -HN-(CH_2)_5-CO-\underbrace{\left[NH-(CH_2)_5-CO-\right]_{n-2}}_{\text{poli (ε caprolactama)}}NH-(CH_2)_5-CO-;$$

$$\underbrace{-NH-(CH_2)_5-CO-}_{\text{unitatea structurală}} \qquad [3-3]$$

Atunci cînd la baza sintezei polimerului stă reacția de policondensare a doi monomeri bifuncționali, unitatea structurală va corespunde compu-

sului lor primar de reacţie, considerînd că toate cele 4 funcţiuni au participat la eliminarea moleculelor mici. Exemplificăm prin reacţia de poliesterificare:

$$\underset{\text{biacid}}{HOOC-R-COOH} + \underset{\text{dialcool}}{HO-R'-OH} \rightarrow HOOC-R-\Big[\underset{\text{poliester}}{COOR'-COOR-CO}\Big]_n OH;$$

$$\underset{\text{unitatea structurală}}{-COO-R'-COOR-CO-} \qquad [3-4]$$

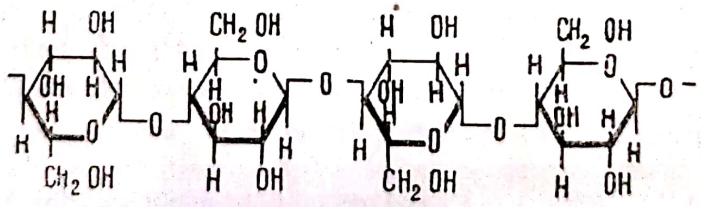
Indicele n, ce intervine la toate formulele scrise, reprezintă numărul unităţilor structurale, care intră în constituţia macromoleculei caracterizînd gradul de polimerizare (GP). Acesta este legat de masa moleculară a polimerului prin relaţia:

$GP = \frac{M}{m}$, de unde rezultă valoarea masei moleculare: $M = m.\ GP$, unde m — masa moleculară a unităţii structurale.

Definirea unităţii structurale nu este însă suficientă pentru caracterizarea completă a structurii polimerilor. Aceasta este descrisă de 3 parametri fundamentali şi anume: *configuraţia lanţului*, *conformaţia* sa şi *împachetarea moleculară*, a căror explicitare principială o încercăm în cele ce urmează [113].

Configuraţia moleculei, este determinată, de structura sa chimică, reprezentînd *modalitatea dispunerii spaţiale a atomilor sau grupelor de atomi constituienţi, a cărei modificare implică obligatoriu ruperea, urmată de o nouă rearanjare a legăturilor chimice.*

Astfel, în cazul macromoleculei de celuloză, unităţile monomere, (cicluri β-D-anhidroglucozice) prezintă o rotaţie relativă de 180°:



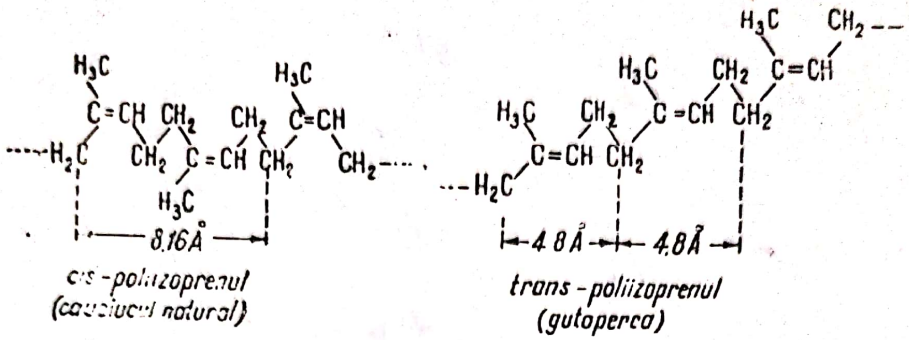
[3—5]

din această cauză, unitatea structurală constă de data aceasta, din două verigi monomere β-anhidroglucozice, unite între ele prin legături C_1-C_4, definind astfel o nouă noţiune *perioada de identitate.*

Perioada de identitate, reprezintă *distanţa dintre unităţi structurale identice, din punct de vedere al dispunerii spaţiale a atomilor lor constituienţi* şi este legată de starea cristalină a polimerului.

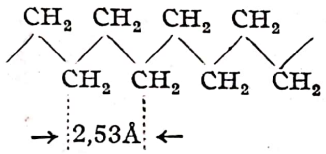
Astfel, cauciucul natural şi gutaperca, se constituie, prin repetarea de-a lungul lanţului, a aceleiaşi unităţi structurale — resturi izoprenice, dar

diferă tocmai prin dispunerea spațială a acestora, prin perioada lor de identitate:



cis-poliizoprenul (cauciucul natural) — *trans*-poliizoprenul (gutaperca)

sau, apelînd la macromolecula polietilenei, ea se poate caracteriza ca lanț hidrocarbonat, de forma unui zig-zag planar, caracterizat printr-o perioadă de identitate de 2,53 Å:



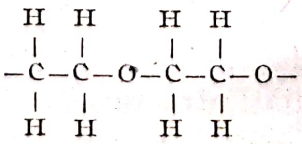
Conformația moleculei, este definită de *dispunerea geometrică a atomilor ce efectuează mișcări de rotație în jurul unor legături individuale.* Modificările de conformație nu determină pierderea identității moleculei, izomerii de rotație corespunzînd aceleiași configurații. Transformările conformaționale, nu necesită regruparea legăturilor chimice, ci se realizează pe seama energiei cinetice a moleculelor.

Astfel macromoleculele polibutenei izotactice, se caracterizează printr-o formă geometrică spiralată, care în stare cristalină prezintă două conformații bine distincte, după cum la alcătuirea spiralei participă 3 sau 4 unități monomere (I,III din fig. 4). Solvirea sau topirea polimerului aduce după sine alte noi transformări conformaționale ale macromoleculei.

În sfîrșit, împachetarea moleculară sau împachetarea lanțului, caracterizează ordonarea transversală a moleculelor în interiorul cristalului.

Aceste elemente permit caracterizarea stării cristaline a polimerilor, astfel folosind pentru exemplificare macromolecula unei poli(oxietilene), elementele caracteristice monocristalului corespunzător sînt:

Configurația — două unități structurale ce se repetă periodic:



Conformația spiralată (fig. 5) [111].

Împachetarea moleculară: parametrii celulei elementare: $a = 9{,}5$; $b = 19{,}5$; $c = 12{,}0$ Å, $\beta = 101°$ [111]. Dezvoltarea formațiunilor spiralate

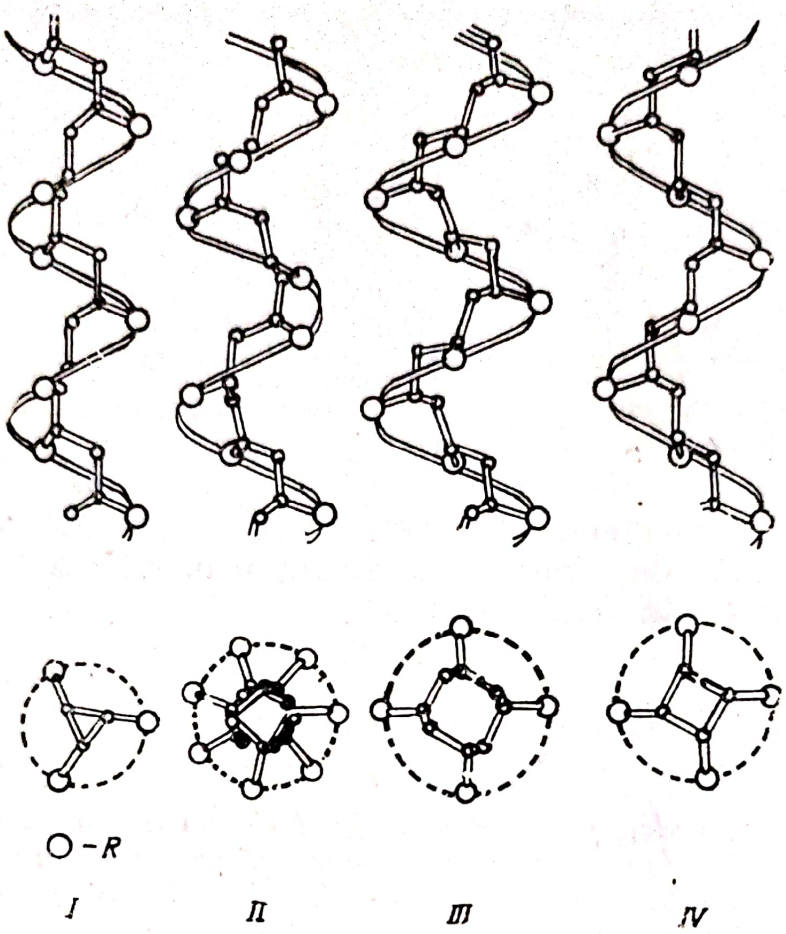
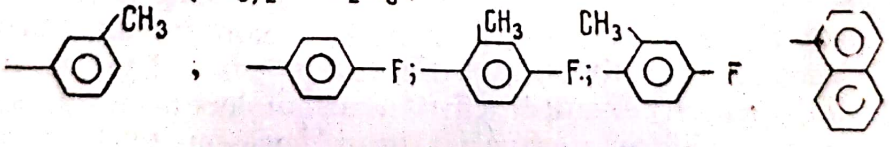


Fig. 4 Conformațiile posibile pentru o serie de polimeri izotactici [115]:

I $-R = CH_3$; $-C_2H_5$; $-CH=CH_2$; $-CH_2-CH_2-CH-(CH_3)_2$; $-OCH_3$; $-OCH_2-CH-(CH_3)_2$; ;

II $-R = -CH_2-CH-CH_3$; $-C_2H_5$; $-CH_2-CH-(CH_3)_2$;

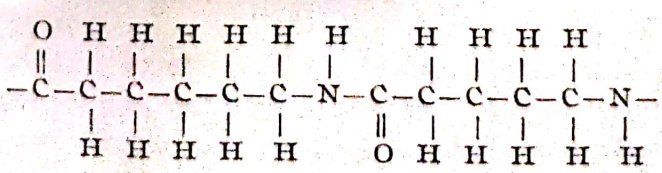
III $-R = -CH-(CH_3)_2$; $-C_2H_5$;

IV 

pe cristalii polioxietilenelor, observată cu ajutorul microscopului electronic rezultă din figura 6.

Sau un alt exemplu, din clasa poliamidelor: policaprolactama (nylonul 6):

Configurația — două unități structurale:



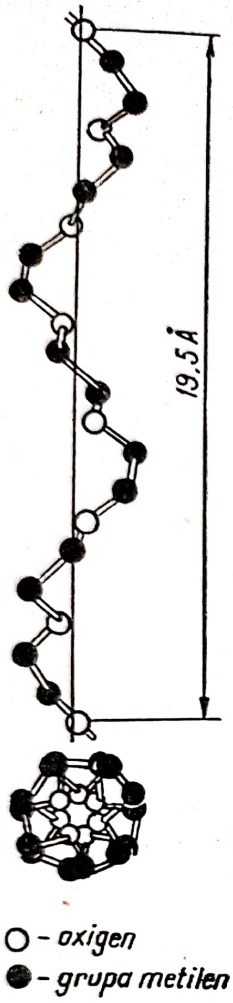


Fig. 5 Conformația spirală a macromoleculei poli (oxietilenelor) [112]

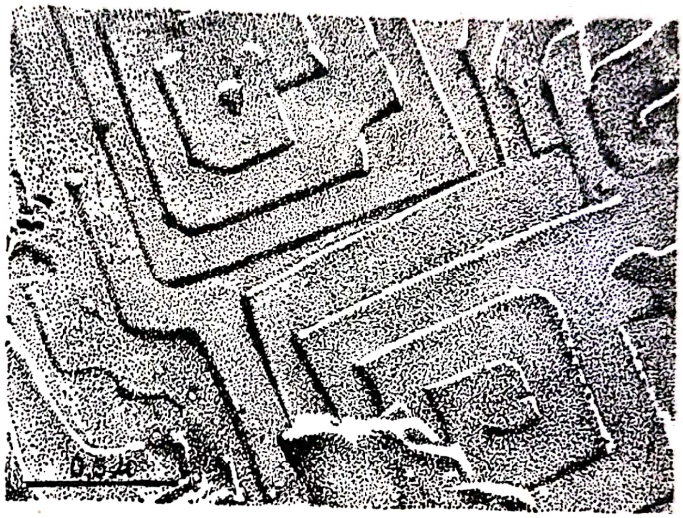


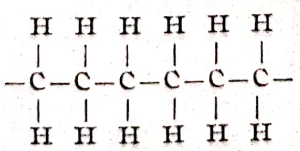
Fig. 6 Dezvoltarea formațiunilor spiralalate pe monocristalul poli(oxietilenelor) [112]

Conformația: se admite că macromolecula nylonului 6 se prezintă în două forme conformaționale (α și β) corespunzînd unui zig-zag planar (fig. 7). Recent s-a presupus și existența unei noi forme (γ).

Împachetarea moleculară: monocristalul rezultînd din forma α e bine studiat și cunoscut; este reprezentat printr-o celulă elementară (fig.8) monoclinică definită prin parametrii: $a = 9{,}56$; $b = 17{,}24$; $c = 8{,}01$ Å; $\beta = 67{,}5°$. Modul de împachetare al celorlalte două conformații β și γ este încă discutabil. Din figura 9 rezultă dezvoltarea ulterioară a formațiunilor sferolitice pe monocristalul inițial.

În sfîrșit în cadrul polietilenei:

Configurația — determinată de șase unități structurale care se repetă periodic:



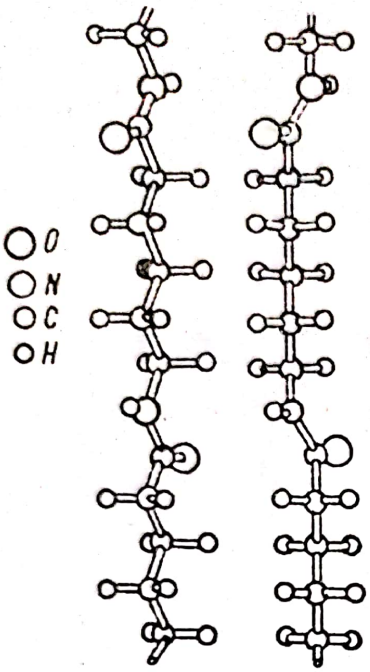


Fig. 7 Conformația macromoleculei policaprolactamei, ușor distructibilă sub acțiuni termice [114]

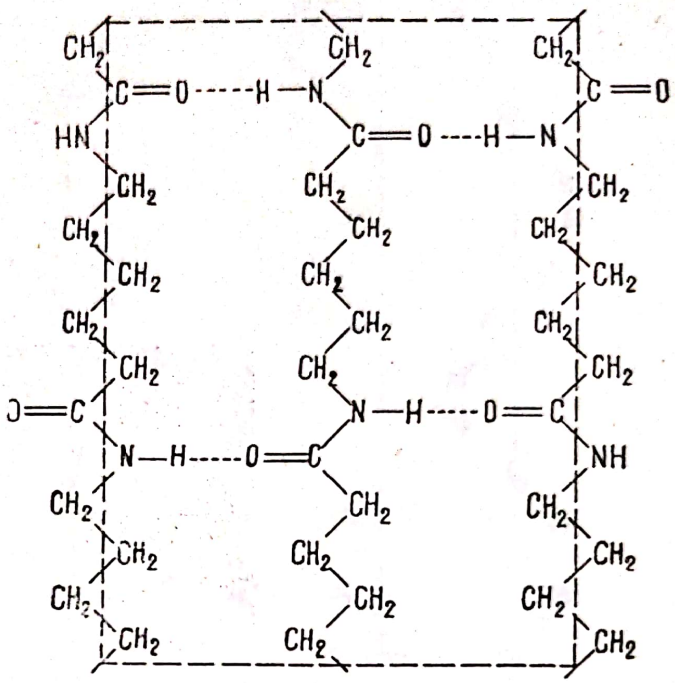


Fig. 8 Impachetarea moleculară a policaprolactamei în planul legăturilor de hidrogen pentru celula elementară a formei α. [114]

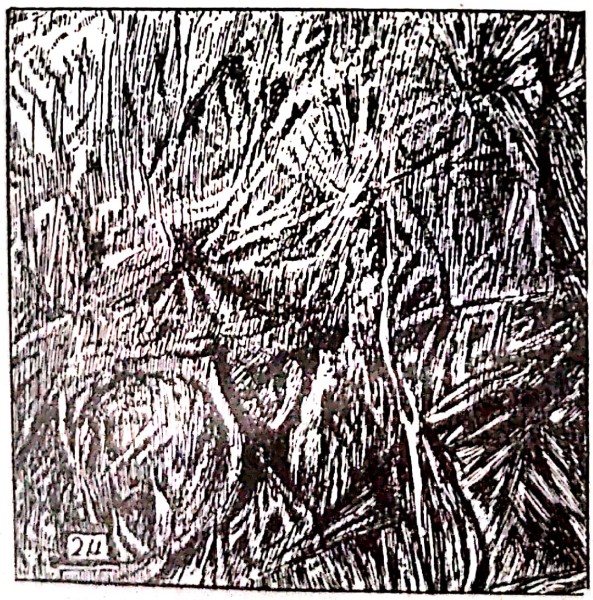


Fig. 9 Dezvoltarea formațiunilor sferolitice pe monocristalul inițial [114]

Scanned with OKEN Scanner

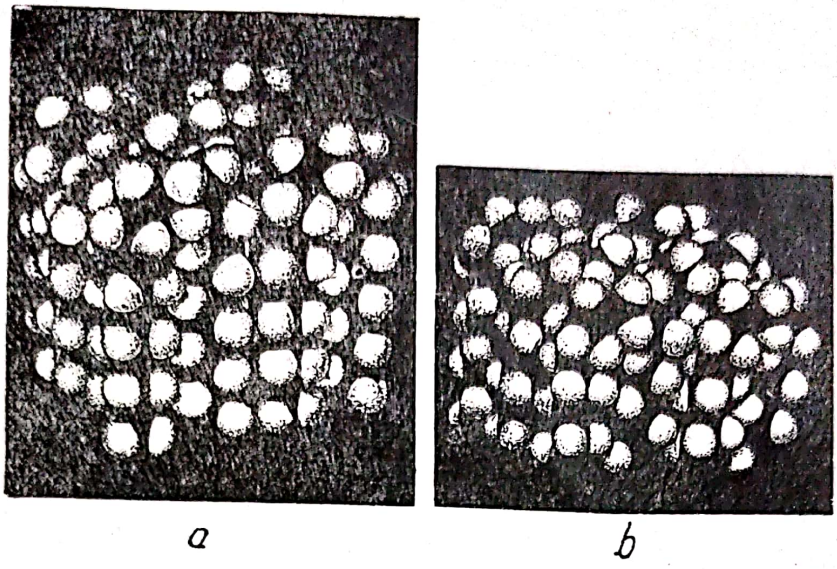


Fig. 10 Posibilitățile de împachetare moleculară a lanțurilor, prin cutare, în cazul polietenei [116]

Conformația — un zig-zag planar.

Împachetarea moleculară, se realizează prin cutarea lanțului, (două modalități posibile rezultă din figura 10 *a* și *b*) generînd monocristali ortorombici. Constantele celulei elementare sînt sensibil determinate de temperatură și gradul de ramificare al polimerului [113]. Monocristalul polietilenei, obținut prin microscopie electronică, este redat în figura 11 [109].

Interes deosebit pentru studiu prezintă noțiunile de conformație și împachetare moleculară, configurația macromoleculelor fiind deja bine cunoscută pentru marea diversitate a polimerilor.

Fig. 11 Monocristal polietenic văzut la microscopul electronic [112]

Scanned with OKEN Scanner

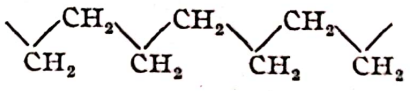
3.3. NATURA MACROMOLECULELOR ȘI POLIREACȚIILOR

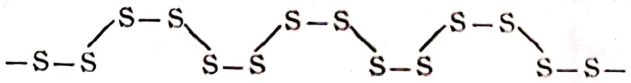
Compușii macromoleculari, așa cum s-a mai amintit *reprezintă amestecuri polimoleculare în care macromoleculele sau macroionii constituienți sînt de aceeași natură, deosebindu-se doar prin lungimea catenei.* Această categorie a primit denumirea de *compuși polimer unitari* spre deosebire de cea conferită polimerilor înalți aperiodici caracterizînd substanțe ce conțin în amestec unități micromoleculare — monomeri sau oligomeri — cu lanțuri macromoleculare. De exemplu: resturi aminoacide în amestec cu diferite peptide și macromolecule proteice.

În funcție de structura chimică a catenei se cunosc diferite tipuri de macromolecule.

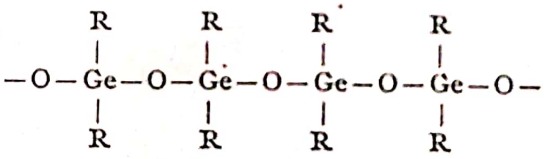
Tipul cel mai simplu de compus macromolecular corespunde *înlănțuirilor atomice* ce se dezvoltă într-o singură direcție a spațiului. Acestea sînt *macromoleculele liniare, filiforme* sau *monodimensionale:*

Astfel — polietilena de joasă presiune aparține acestei categorii:

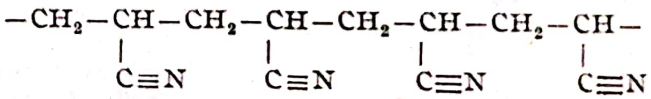




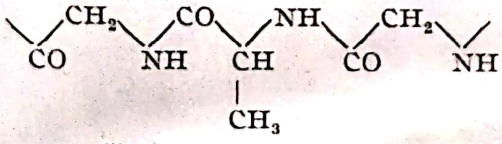
— sulful moale



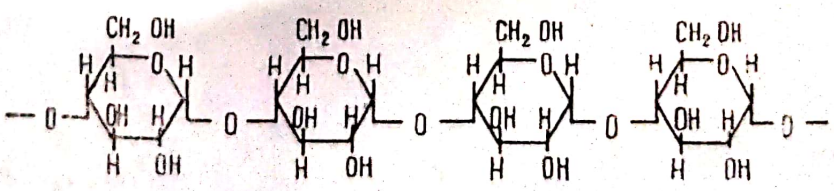
— polimerii organogermanici



— poliacrilonitrilul

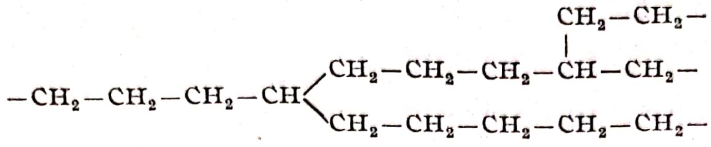


— fibroina din mătasea naturală

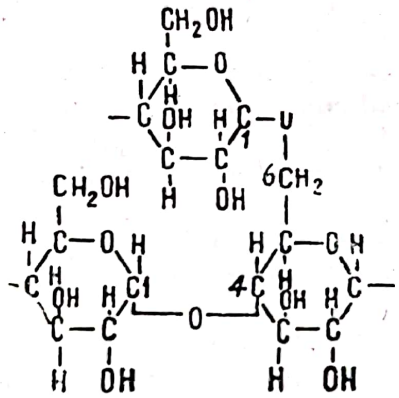


— amiloza, componenta liniară a amidonului

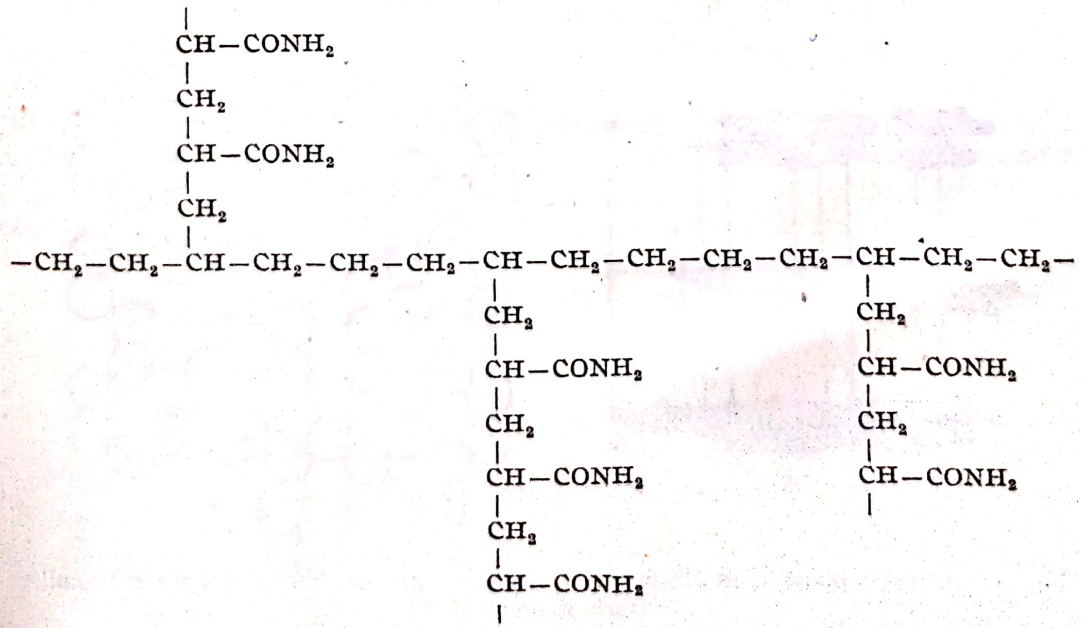
Sînt cazuri cînd *macromoleculele* nu se dezvoltă riguros unidirecțional, ci *prezintă ramificații*. Tipic în acest sens este cazul polietilenei obținute la presiune ridicată:



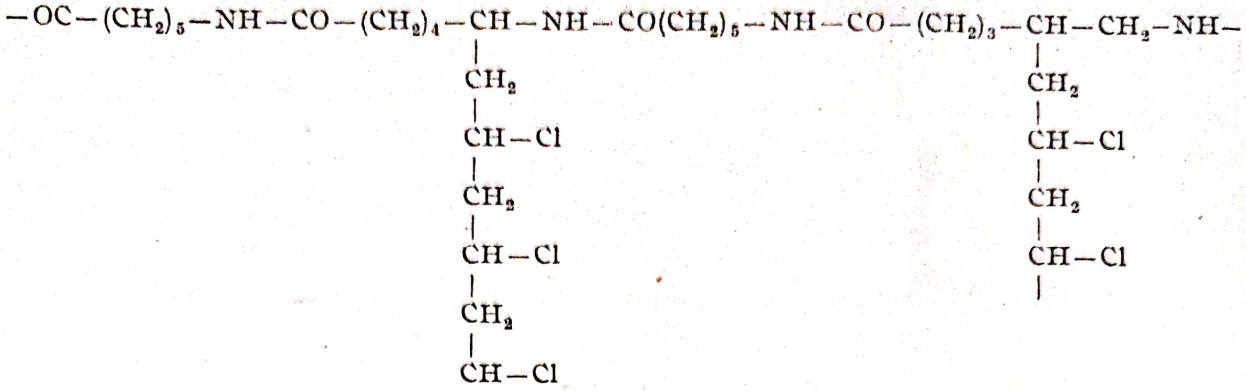
sau al amilopectinei, cea de a doua componentă a amidonului:



Atunci cînd unitatea structurală a ramificației diferă de cea a lanțului principal, se definește un copolimer *grefat*. De exemplu polietilena grefată cu poli(acrilamidă):



sau poli(ε-caprolactamă) grefată cu poli(clorură de vinil):

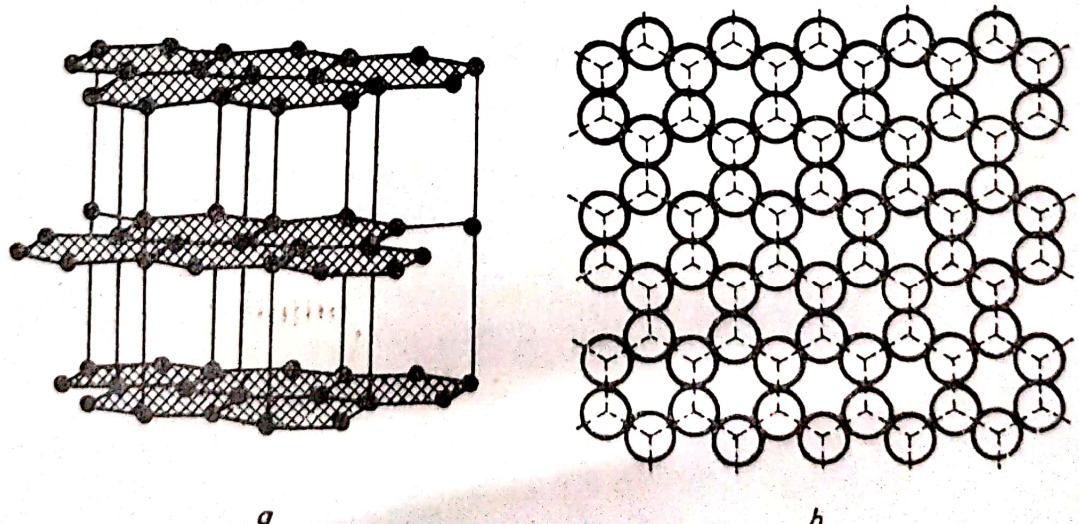


Înlănțuirile atomice se pot de asemenea dezvolta *în două direcții ale spațiului* generînd *macromolecule lamelare, bidimensionale sau stratificate.* Tipic în acest sens este grafitul a cărui structură este reprezentată în figura 12 sau hidrargilitul (polimerul hidroxidului de aluminiu) redat în figura 13.

Printre compușii macromoleculari lamelari se mai pot cita cei generați de oxidul de plumb (PbO), sulfura de molibden (MoS_2), unii silicați — talcul, alumosilicați — mica, diferite argile. Cheratina, proteina fibroasă intrînd în constituția părului, lînei, unghiilor prezintă de asemenea o structură bidimensională. Sinteza organică pare să nu poată furniza compuși macromoleculari de acest tip.

Caracteristic deci structurilor stratificate este alcătuirea lor din molecule bidimensionale (nu obligator coplanare), reprezentînd de obicei schelete din nuclee condensate cu sau fără catene laterale.

În sfîrșit numeroase *macromolecule naturale* sau *sintetice* corespund înlănțuirilor atomice, ce *se dezvoltă pe cele trei direcții ale spațiului* și sînt denumite



a *b*

Fig. 12 Rețeaua plană a grafitului: *a* — vedere laterală; *b* — dispunerea atomilor de carbon în plan [8]

Scanned with OKEN Scanner

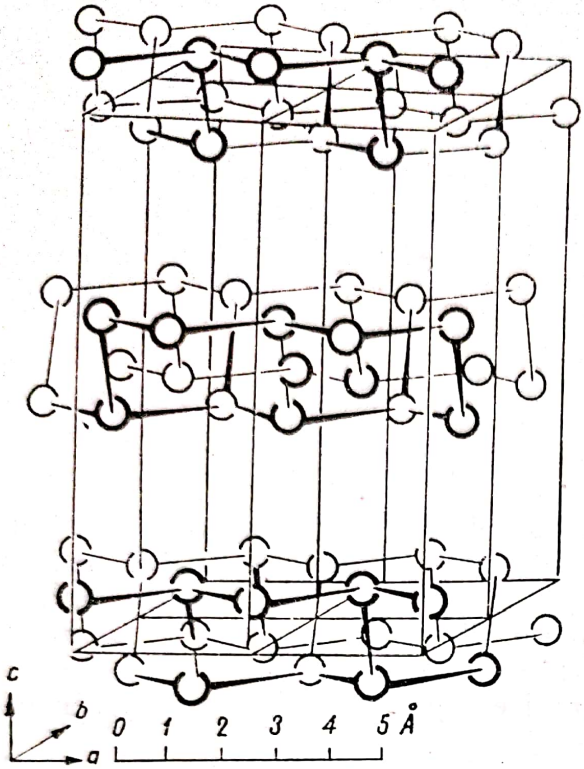


Fig. 13 Rețeaua plană a hidrargilitului (polimerul hidroxidului de aluminiu) [8]

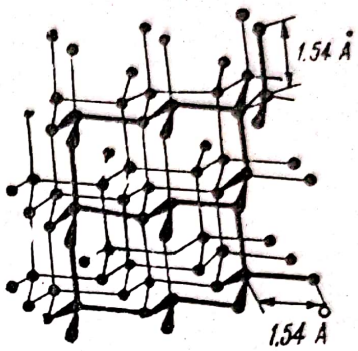
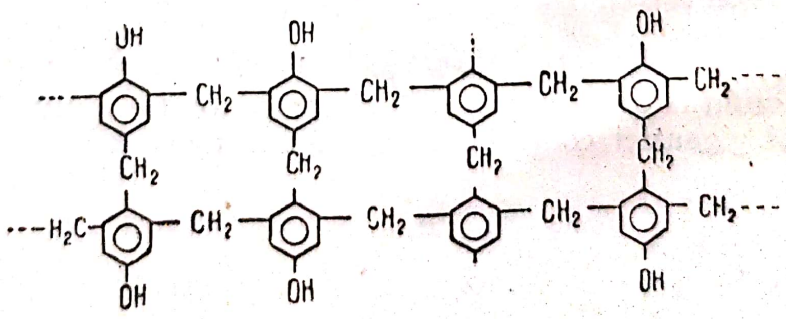


Fig. 14 Polimer reticulat spațial: dispunerea atomilor de carbon în macromolecula diamantului [8]

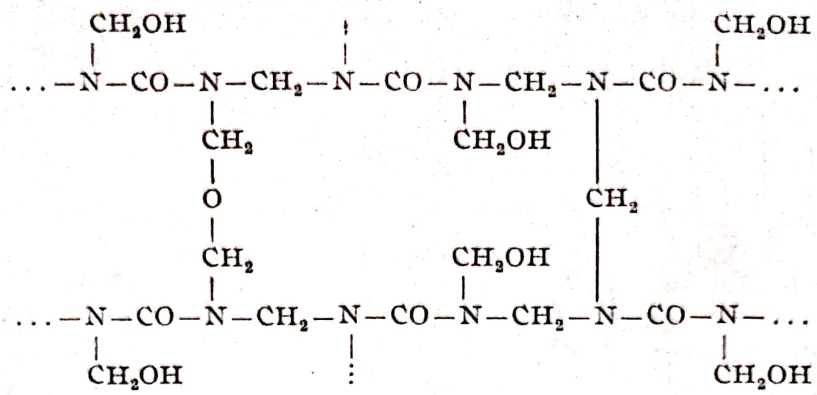
tridimensionale. Din această categorie fac parte polimerii reticulați spațial reprezentînd sisteme tridimensionale formate din nuclee condensate, fără să prezinte structuri stratificate, dar care pot conține catene laterale sau ramificații. Pentru că asemenea substanțe pot exista numai în stare solidă se definesc ca *monoagregate*. Astfel în diamant fiecare atom de carbon este legat covalent cu cei 4 vecini ai săi, care îl înconjoară tetraedric (fig. 14). Silicea $(SiO_2)_n$, carborundul $(SiC)_n$, blenda $(ZnS)_n$, etc. fac parte din aceeași categorie.

Pe de altă parte sînt cunoscuți *polimerii reticulați intramolecular ce constau din catene liniare legate între ele covalent*. Există numeroși compuși macromoleculari sintetici de acest tip, dintre care amintim: fenoplastele, obținute prin policondensarea fenolului cu aldehida formică:

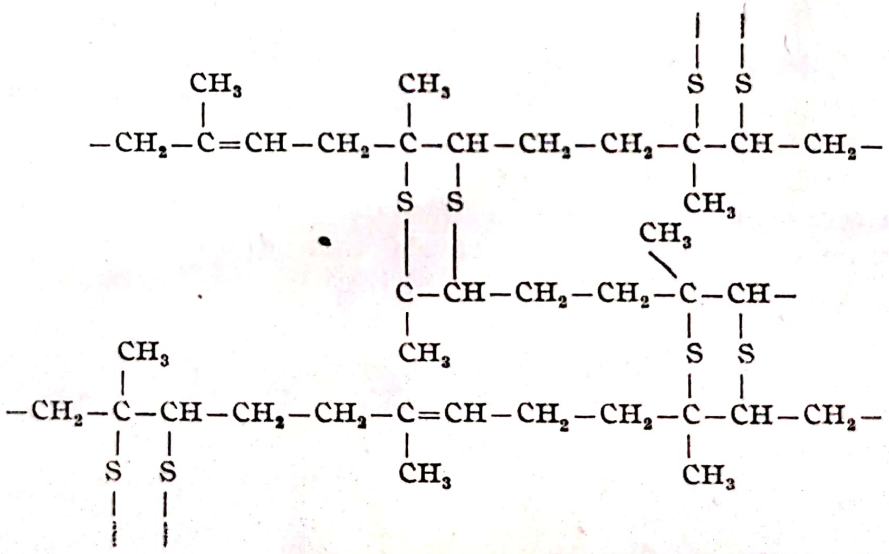


Rezit

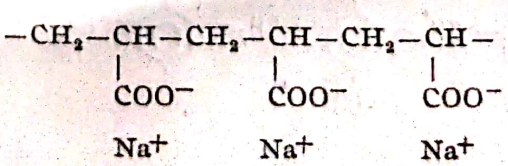
sau răşinile ureoformaldehidice :



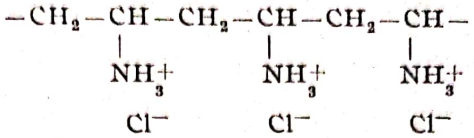
Se subliniază [105] că utilizarea termenului de ,,polimer reticulat'' în locul celui de ,,polimer reticulat spaţial'' este justificată numai pentru compuşii macromoleculari tridimensionali obţinuţi din lanţuri liniare primare, reticulate reciproc printr-o reacţie ulterioară, aşa cum se întîmplă de exemplu la vulcanizarea cauciucului ; în acest caz, din loc în loc se produce unirea catenelor liniare poliizoprenice, spre exemplu prin punţi de sulf :



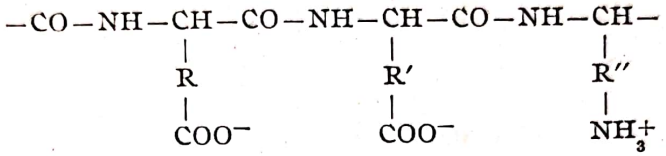
Numeroase *macromolecule poartă pe scheletul lor funcţiuni ionizabile.* Astfel, poli(acrilatul de sodiu) se disociază în soluţie eliberînd cationi de Na^+ şi anioni gigantici conţinînd grupe acide ionizate :



Invers, clorhidratul de poli(vinilamină), dă anioni Cl^- și un macrocation:

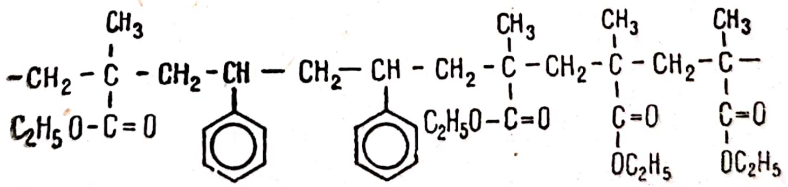


Aceste substanțe sînt cunoscute sub denumirea de polielectroliți. Alături de macroanioni și macrocationi se mai cunosc *macroamfoliții sau macrosărurile*, conținînd atît funcțiuni acide cît și bazice. Sarcina lor globală pozitivă sau negativă este dată de numărul grupărilor ionizabile determinate de *p*H-ul mediului. În acest caz se definește punctul izoelectric, ce corespunde *p*H-ului pentru care numărul de grupări acide și bazice ionizate este egal, sarcina electrică fiind nulă. Din clasa poliamfoliților fac parte: polipeptidele, proteinele, acizii nucleici:



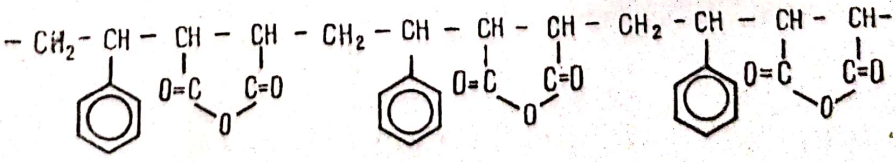
Silicații și alumosilicații, corespund unei structuri macroionice liniare, lamelare sau tridimensionale, ale căror sarcini sînt neutralizate de cationi alcalini sau alcalinoteroși, inserați în structura chimică.

După numărul tipurilor de unități structurale ce participă la constituirea macromoleculei, polimerii pot fi priviți ca *unipolimeri*, cunoscuți și sub denumirea de *homopolimeri* și *multipolimeri*, denumiți frecvent prin termenul de *copolimeri*. Atunci cînd lanțul macromolecular rezultă prin unirea, a două, trei, patru tipuri de unități structurale polimerii obținuți poartă numele de *bi- tri- (ter), tetrapolimeri*. Categoria mai bine studiată și cunoscută este cea a *bipolimerilor*, reprezentînd copolimerii obișnuiți. Aceștia la rîndul lor pot fi liniari, ca cel rezultînd din unități structurale metilmetacrilice și stirenice:



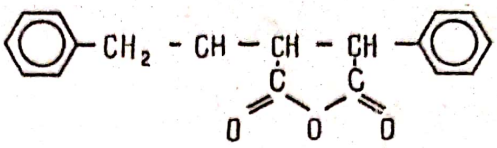
Atunci cînd *succesiunea unităților structurale de-a lungul lanțului nu este riguroasă, polimerul* obținut se numește *statistic*, ca în cazul reprezentat mai sus.

Cînd *unitățile structurale se succed cu regularitate*, rezultă un *copolimer alternat*. Un exemplu este copolimerul stirenului cu anhidrida maleică:

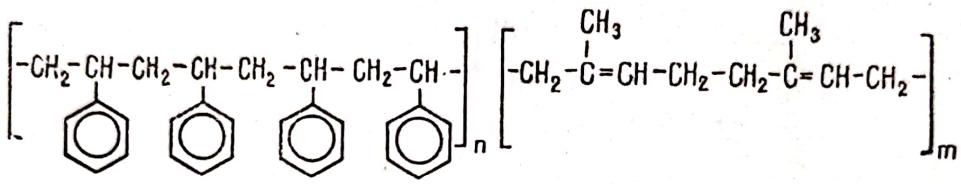


Scanned with OKEN Scanner

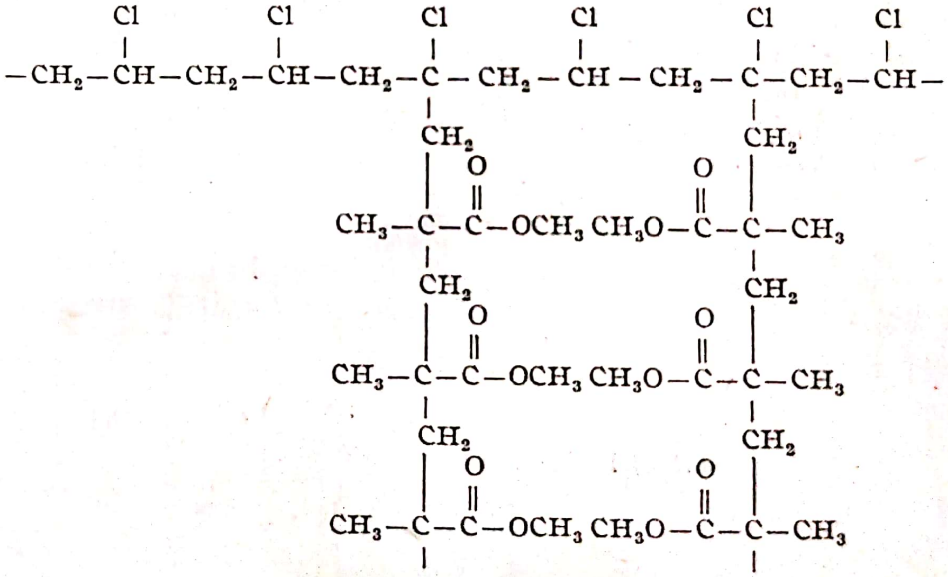
unitatea structurală caracteristică acestui copolimer este:



Alternarea riguroasă nu a unităților structurale, ci a grupurilor de unități aparținînd celor doi constituienți generează *copolimeri secventați* sau *bloc-copolimeri*; menționăm pentru a exemplifica acest tip bloccopolimerul stirenului cu izoprenul:



În sfîrșit se cunosc *copolimerii ramificați, formați dintr-un lanț principal și ramificații constituite din unități structurale diferite de ale catenei de bază:* poli(clorură de vinil) grefată cu poli(metacrilat de metil):



Luînd în competiție un număr mai mare de monomeri, posibilitățile de reacție cresc foarte mult, iar varietatea structurilor devine practic nelimitată.

Reacțiile care conduc la obținerea compușilor macromoleculari poartă denumirea de **polireacții.** Sînt cunoscute astăzi trei tipuri de polireacții:

— **polimerizarea,** produsele rezultate prin această metodă fiind denumite *polimerizate*;

— **policondensarea,** furnizînd *policondensate*;

— **poliadiția,** conducînd la obținerea *poliaductelor.*

Scanned with OKEN Scanner

Polimerizarea, poate fi privită ca un caz particular al reacției în trepte, la care însă treptele se deosebesc în așa de mică măsură între ele, încît reprezintă de fapt etapele unui proces înlănțuit *inițierea, creșterea lanțului* (propagarea) și *întreruperea*. Ea decurge între specii moleculare identice, iar formarea polimerului nu este însoțită de eliminarea unor molecule mici.

Reacția de inițiere, conduce la apariția promotorilor, prin transformarea unei molecule de monomer, în particulă activă cu caracter radicalic sau ionic. Notînd cu M molecula de monomer, reacția de inițiere se scrie:

$$M + \cdots \rightarrow M^* \qquad [3-6]$$

Reacția de creștere sau propagare a lanțului, consumă monomer, regenerînd simultan promotorul. Astfel un promotor apărut într-o singură reacție de inițiere, permite succesiunea unui număr uriaș de reacții de propagare:

$$\begin{aligned} M + M^* &\rightarrow M_1^* \\ M + M_1^* &\rightarrow M_2^* \\ M + M_2^* &\rightarrow M_3^* \\ M + M_n^* &\rightarrow M_{n+1}^* \end{aligned} \qquad [3-7]$$

Particularitatea reacției de propagare este de a genera promotori conținînd un mer în plus față de cel intrat în reacție. În această etapă dezvoltarea lanțului cinetic decurge simultan cu cea a lanțului molecular. Se cer deci elucidate două noi noțiuni: lanțul cinetic, reprezentînd succesiunea reacțiilor de propagare și cea de lanț molecular, — scheletul, catena principală a promotorului sau macromoleculei finite.

Reacția de întrerupere, oprește creșterea lanțului cinetic, împiedicînd continuarea creșterii lanțului, prin dezactivarea promotorului. Aceasta se poate realiza pe mai multe căi: adiție la alt tip de particulă, adiție la alt tip de promotor — recombinare, sau disproporționare:

$$\begin{aligned} M_n^* &\rightarrow M_n + \cdots; \\ M_n^* + M_m^* &\rightarrow M_{n+m}; \\ M_n^* + M_m^* &\rightarrow M_n + M_m; \end{aligned} \qquad [3-8]$$

Alături de aceste reacții obligatoriu prezente la orice polimerizare înlănțuită, adesea se mai poate produce și un alt tip — *transferul de lanț*. Reacția de transfer, întrerupe de obicei creșterea *lanțului material*, stabilizînd promotorul, dar poate continua lanțul cinetic prin noile particule active generate în timpul realizării sale. Dacă acestea din urmă vor fi prea stabile ea se va transforma într-o reacție de întrerupere, oprind și lanțul cinetic. Transferul de lanț se produce către particule stabile — monomer, solvent, macromolecule. Transferul către polimer poate produce centre de ramificare a catenei, dacă macromolecula stabilă primește electronul neîmpe-

Scanned with OKEN Scanner

recheat nu la extremitate, ci undeva de-a lungul lanțului. Diferitele reacții de transfer se pot schematiza prin:

$$M_n^* + S \rightarrow S^* + M_n;$$
$$M_n^* + M \rightarrow M^* + M_n; \qquad [3-9]$$
$$M_n^* + P \rightarrow P^* + M_n.$$

S,M,P— reprezintă respectiv solvent, monomer, polimer.

De obicei noul promotor creat, favorizează creșterea unei noi catene, care continuă pînă cînd o nouă reacție — de întrerupere sau transfer — îi pune capăt.

Policondensarea, este o reacție intermoleculară, ce decurge în trepte, între specii moleculare bi- sau polifuncționale. Interacțiunea grupelor funcționale se realizează prin eliminarea unor molecule mici: H_2O, HCl, ROH, etc.

Tipică poate fi considerată reacția unui acid dicarboxilic cu un glicol:

$$n\,HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_m{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + n\,HO(CH_2)_p{-}OH \rightarrow \left[-(CH_2)_m{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}(CH_2)_p{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\right]_n \qquad [3-10]$$

sau a unui acid dicarboxilic cu o diamină:

$$n\,HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_m{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + n\,NH_2(CH_2)_p{-}NH_2 \rightarrow \left[-\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_m{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_p{-}NH-\right]_n$$

[3—11]

O particularitate interesantă a procesului de policondensare constă în faptul că alături de compușii cu masă moleculară mare rezultă și alții — micromoleculari — „oligomeri", produși ciclici. Oligomerii conțin drept terminații aceleași tipuri de funcțiuni chimice ca și substanțele inițiale, dar diferă prin masa lor moleculară, reprezentînd dimeri, trimeri, tetrameri, etc.

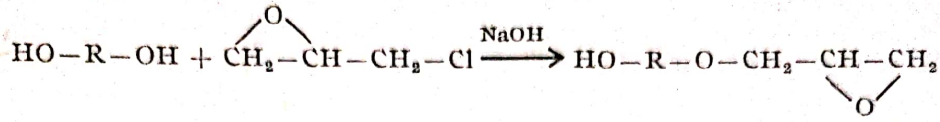
Poliadiția, este reacția favorizată, ca și în cazul policondensării de prezența unor parteneri cel puțin bifuncționali, care permite formarea compușilor macromoleculari fără eliminarea secundară a unor molecule mici. Ea poate conduce la obținerea celor mai variate clase de compuși, tipică fiind pentru sinteza poliuretanilor:

$$n\,O{=}C{=}N{-}R{-}N{=}C{=}O + HO{-}R'{-}OH \rightarrow \left[-NH{-}R{-}NH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R'{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\right]_n$$

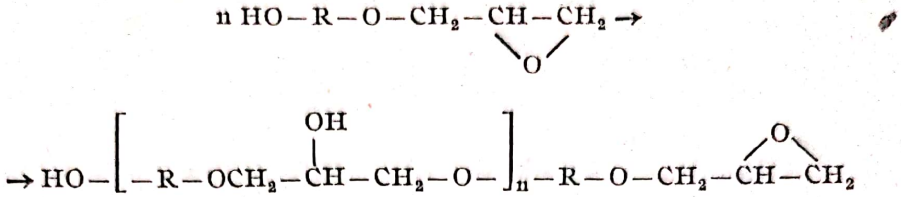
[3—12]

Scanned with OKEN Scanner

poliepoxizilor :



[3—13]



[3—14]

Polireacțiile discutate furnizează fie polimeri izo- sau homocatenari, ale căror lanțuri de bază sînt constituite din aceeași specie atomică, sau heterocatenari cînd la alcătuirea acesteia participă doi atomi neidentici.

3.4. DEFINIȚII ȘI NOTAȚII [105, 109]

Notații :

M — masa moleculară
GP — gradul de polimerizare
N — număr de moli
m — masa în g
v — volumul

Notații privind concentrația :

$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ — fracție gravimetrică

$\rho_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$ — fracție volumetrică

$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ — fracție molară

$x_2^* = \frac{\overline{GP} n_2}{n_1 + \overline{GP} n_2}$ — fracție molară de bază

c = g/unitatea de volum soluție (se exprimă în cm³, ml sau l)

c_m = moli/unitatea de volum

c_m^* = moli de bază/unitatea de volum

Masa moleculară, gradul de polimerizare, polimolecularitatea

S-a mai arătat, că spre deosebire de substanțele pure micromoleculare, compușii macromoleculari nu constau din molecule identice, caracterizate printr-o masă moleculară bine definită. Polireacțiile conduc de obicei la for-

Scanned with OKEN Scanner

marea unor adevărate *serii polimer-homoloage*, doar unele albumine fiind relativ unitare din punct de vedere al gradului de polimerizare. Cum însă proprietăţile homologilor variază neînsemnat, separarea polimerului în termeni individuali este practic imposibilă şi de multe ori inutilă. Unele metode de fracţionare, avînd la bază variaţia solubilităţii, vitezei de difuzie sau de sedimentare, etc., cu gradul de polimerizare, permit fracţionarea seriei polimer-homoloage în limite relativ apropiate. Astfel la compuşii macromoleculari, chiar fracţionaţi, masa moleculară reprezintă întotdeauna o medie statistică $\overline{M}$.

Pentru a defini diferite valori medii, se ia în considerare un sistem format din molecule de diferite mărimi, caracterizat prin:

M_0 — masa unităţii structurale;
„specia i" — totalitatea macromoleculelor cu grad de polimerizare i;
$Mi = iM_0$, masa moleculară a unei macromolecule din specia i;
Ni = numărul de macromolecule aparţinînd speciei i;
$wi = NiMi = iNiM_0$ — masa speciei i.

Media numerică

Un ansamblu heterogen de macromolecule poate fi caracterizat simplu, calculînd media numerică a mărimilor sale. Astfel *gradul de polimerizare mediu numeric*, $\overline{GP}n$, poate fi definit ca *raportul dintre numărul total de unităţi structurale, existent în numărul total de macromolecule*:

$$\overline{GP}n = \frac{\Sigma_i\, iNi}{\Sigma_i\, Ni}. \qquad [3-15]$$

(însumarea se poate extinde la toate speciile).

Această formulă se poate scrie:

$$\overline{GP}n = \Sigma_i\, i\left(\frac{Ni}{\Sigma_1 Ni}\right), \qquad [3-16]$$

ceea ce înseamnă de fapt definirea sa, ca suma gradelor de polimerizare caracteristice tuturor speciilor prezente afectată de raportul $\frac{Ni}{\Sigma_i\, Ni}$ dintre numărul macromoleculelor speciei i şi numărul total de macromolecule.

Înlocuind Ni prin $\frac{mi}{Mi}$, rezultă o expresie determinată de masa fiecărei specii:

$$\overline{GP}n = \frac{\Sigma_i\, mi}{\Sigma_i\, \frac{mi}{i}}. \qquad [3-17]$$

Asemănător se defineşte *masa moleculară medie numerică*:

$$\overline{M}n = M_0 \cdot \overline{GP}n = \frac{\Sigma_i\, NiMi}{\Sigma_i\, Ni} = \Sigma_i\, Mi\left(\frac{Ni}{\Sigma_i\, Ni}\right), \qquad [3-18]$$

Scanned with OKEN Scanner

reprezentînd deci *suma maselor moleculare caracteristice diferitelor specii prezente* afectată de coeficientul $\frac{Ni}{\Sigma_i Ni}$, definit anterior.

Se observă că $\Sigma_i NiMi = \Sigma_i mi$ — reprezintă masa totală a compusului macromolecular. *Astfel masa moleculară medie numerică reprezintă raportul dintre masa totală a probei și numărul macromoleculelor existent în ea.*

Este de subliniat că valoarea medie numerică a masei moleculare este sensibil afectată de existența unui număr redus de macromolecule cu masă mică.

Experimental, mediile numerice se evaluiază cu ajutorul metodelor ce permit numărarea moleculelor prezente într-o cantitate cunoscută de compus macromolecular și anume cele avînd la bază determinarea proprietăților coligative: ebuliometrie, osmometrie, dozarea grupelor terminale caracteristice lanțului macromolecular.

Media gravimetrică

Gradul de polimerizare mediu gravimetric $\overline{GP}n$, se definește ca suma gradelor de polimerizare, aparținînd diferitelor specii prezente, fiecare fiind afectat de raportul $\frac{mi}{\Sigma_i mi}$ — dat de raportul masei speciei și masa totală a probei:

$$\overline{GP}n = \Sigma_i i \left(\frac{mi}{\Sigma_i mi}\right), \qquad [3-19]$$

care se exprimă în funcție de numărul macromoleculelor cu care contribuie fiecare specie:

$$\overline{GP}n = \frac{\Sigma_i i^2 Ni}{\Sigma_i iNi}, \qquad [3-20]$$

iar masa moleculară gravimetrică:

$$\overline{M}w = \Sigma_i Mi \left(\frac{mi}{\Sigma_i mi}\right); \qquad \overline{M}w = \frac{\Sigma_i NiMi^2}{\Sigma_i NiMi}. \qquad [3-21]$$

Rezultă, cercetînd relațiile scrise, că spre deosebire de cazul precedent, în acest caz o importanță determinantă o au tocmai macromoleculele cu masă ridicată.

Alte medii

Diferite metode, ca cea viscozimetrică sau ultracentrifugarea permit definirea altor medii decît cele discutate.

Fie un parametru F, al unei mărimi fizice — corelat cu masa moleculară M a produsului studiat prin relația: $F = kM^a$. În cazul unei probe izomoleculare acest parametru asigură determinarea certă a masei moleculare; dimpotrivă atunci cînd proba constă dintr-un ansamblu de macro-

Scanned with OKEN Scanner

molecule heterogene, se obţine o valoare medie care depinde în mod necesar de exponentul a.

În adevăr, pentru un asemenea ansamblu, contribuţia i a fiecărei specii i fiind $Fi = kM^a$, parametrul total $F = \Sigma_i Fifi$ unde fi este frecvenţa cu care intervine Fi în expresia masei moleculare Mi:

$$fi = \frac{\Sigma_{j=i} Mj}{\Sigma_i \Sigma_{j=i} Mj} = \frac{Ni\,Mi}{\Sigma_i NiMi}, \qquad [3-22]$$

ţinînd seama de expresia lui F:

$$F = \frac{\Sigma_i FiNiMi}{\Sigma_i NiMi} = k\,\frac{\Sigma_i NiMi^{a+1}}{\Sigma_i NiMi}. \qquad [3-23]$$

Pentru a defini noua medie, se consideră că faţă de parametrul ales, compusul macromolecular se comportă ca un ansamblu izomolecular din punct de vedere al masei, $\overline{M}exp.$, denumită *masă moleculară medie experimentală* se poate exprima deci prin:

$$\overline{F} = k\ (\overline{M}exp)^a. \qquad [3-24]$$

Identificînd cele două expresii ale lui F, rezultă:

$$\overline{M}exp = \left(\frac{\Sigma_i NiMi^{a+1}}{\Sigma_i NiMi}\right)\frac{1}{a}. \qquad [3-25]$$

În cazul determinărilor viscozimetrice a este cuprins între 0,5 şi 1; se vorbeşte în acest caz de masă moleculară „viscozimetrică".

În sfîrşit, atunci cînd în metoda de ultracentrifugare, distribuţia radială a macromoleculelor se măsoară cu ajutorul indicelui de refracţie, masa moleculară obţinută, reprezintă o medie Z, definită prin:

$$\overline{M}z = \frac{\Sigma_i NiMi^3}{\Sigma_i Nimi^2}. \qquad [3-26]$$

Evaluarea polimolecularităţii

Mediile definite informează asupra polimolecularităţii probei studiate. În adevăr, valorile lor egale pentru compuşii izomoleculari, diferă din ce în ce mai mult cu heterogenitatea polimerului; ele se dispun în acelaşi timp în ordinea:

$$\overline{M}m \leqslant (\overline{M}exp)\ \ a < 1 \leqslant \overline{M}p \leqslant \overline{M}_2 \qquad [3-27]$$

În sfîrşit prin compararea heterogenităţii moleculare a diferiţilor compuşi, se defineşte un *indice de polimolecularitate* I prin *raportul maselor moleculare, gravimetrică şi numerică*:

$$I = \frac{\overline{M}w}{\overline{M}n}. \qquad [3-28]$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest indice ia valoarea 1 pentru un ansamblu omogen și devine supraunitar pentru sisteme polimoleculare, abaterea de la unitate fiind cu atît mai ridicată cu cît heterogenitatea este mai avansată.

Tabela 8 redă dependența indicelui de polimolecularitate de tipul polireacției.

Tabela 8

Dependența indicelui de polimolecularitate de tipul polireacției [12]

Tipul polireacției	$I = \overline{M}w/\overline{M}n$
Polimer izomolecular teoretic	1,000
Polimerizare anionică	1,01—1,05
Polimerizare radicalică, întrerupere prin recombinare	1,5
Polimerizare radicalică, întrerupere prin disproporționare	2,0
Policondensare	2—5
Polimeri vinilici obținuți cu grade mari de conversie	5—10
Polimeri obținuți cu autoaccelerare	8—30
Polimeri de coordinație ramificați	20—50

O estimare mai riguroasă a polimolecularității este posibilă calculînd media pătrată a erorilor maselor moleculare (σ), caracteristice diferitelor specii, luînd în considerare masa moleculară medie numerică.

Pentru o masă Mi eroarea este:

$$\varepsilon i = |Mi - \overline{M}n|, \qquad [3-29]$$

frecvența sa:

$$fi = \frac{Ni}{\Sigma_i Ni}. \qquad [3-30]$$

Conform condiției impuse:

$$\sigma^2 = \Sigma_i fi\, \varepsilon_i^2 = \sigma_i fi(Mi - \overline{M}n)^2, \qquad [3-31]$$

mai departe, dezvoltînd paranteza și înlocuind fi cu valoarea sa:

$$\sigma^2 = \frac{\Sigma_i NiMi^2}{\Sigma_i Ni} - 2Mn\frac{\Sigma_i NiMi}{\Sigma_i N_i} + \overline{M}^2 n, \qquad [3-32]$$

reamintind că masele moleculare medii numerice și gravimetrice se definesc respectiv prin:

$$\overline{M}n = \frac{\Sigma_i NiMi}{\Sigma_i Ni} \quad \text{și} \quad \overline{M}w = \frac{\Sigma_i NiMi^2}{\Sigma_i NiMi}, \qquad [3-33]$$

expresia precedentă devine:

$$\sigma^2 = \overline{M}n(\overline{M}w - \overline{M}n), \qquad [3-34]$$

de unde:

$$\sigma = \sqrt{\overline{M}n(\overline{M}w - \overline{M}n)}. \qquad [3-35]$$

Este de notat că în cazul unei distribuții gaussiene, funcțiunea de frecvență se exprimă prin ecuația:

$$f(Mi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(Mi-Mn)^2}{2\sigma^2}}, \qquad [3-36]$$

și este perfect definită cînd se cunoaște σ și $\overline{M}n$.

Scanned with OKEN Scanner

4
CLASIFICAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Numeroase materiale cum ar fi lemnul, cauciucul, bumbacul, pielea, etc. au fost cunoscute și utilizate de oameni aproape de la începutul existenței lor. În ultimul secol, mai întîi lent și apoi din ce în ce mai rapid acestora li s-a adăugat un număr impresionant de noi produse, mai întîi artificiale și ulterior sintetice. Ținînd seama că natura macromoleculară a polimerilor se cunoaște doar de circa 50 de ani, este de la sine înțeles că *încercările inițiale de grupare și sistematizare* a acestor compuși au avut un *caracter empiric* și cum era și firesc au pornit de la *proveniență*.

În esență, acest tip de clasificare, cuprinzînd toate formele în care a apărut, rezultă din tabela 9.

Tabela 9

Împărțirea polimerilor după origine [116]

<table>
<tr><td>a</td><td colspan="5">Polimeri</td></tr>
<tr><td>b</td><td colspan="2">Substanțe naturale polimere, neînnobilate</td><td colspan="3">Materiale artificiale polimere</td></tr>
<tr><td>c</td><td>Substanțe naturale polimere neînnobilate</td><td>Substanțe naturale polimere înnobilate</td><td colspan="3">Materiale polimere sintetice</td></tr>
<tr><td>d</td><td colspan="2">Substanțe naturale polimere înobilate și neînnobilate</td><td colspan="3">Materiale polimere sintetice</td></tr>
<tr><td>e_1</td><td>Substanțe naturale polimere neînnobilate</td><td>Substanțe naturale polimere înobilate</td><td>Policondensate (Polimeri de condensare)</td><td colspan="2">Polimerizate (Polimeri de adiție)</td></tr>
<tr><td>e_2</td><td>Substanțe naturale polimere neînnobilate</td><td>Substanțe naturale polimere înnobilate</td><td>Policondensate</td><td>Poliaducte</td><td>Polimerizate</td></tr>
</table>

În coloana e_2 se redă, după noi, forma cea mai corectă, valabilă și astăzi, cea din coloana e_1 corespunde accepțiunii engleze și are la bază lucrările lui W. H. Carothers în sfîrșit împărțirea din *b* este cea mai veche,

Scanned with OKEN Scanner

astăzi cu totul necorespunzătoare. Astfel analiza a două exemple dintre cele mai cunoscute — celuloza și cauciucul — arată că delimitarea făcută între polimerii ,,naturali'' și ,,artificiali'' este cu totul nejustificată și anume: celuloza transformată chimic în triacetatul de celuloză, conducînd deci la un polimer artificial, este comparabilă doar cu cauciucul clorurat, dar nu și cu cel vulcanizat. Rezultă că este mai corect să se includă compușii macromoleculari înnobilați în clasa celor naturali, cărora să li se opună polimerii sintetici.

H. Staudinger, în anul 1920 [117] într-un articol ,,Asupra polimerizării'' realizează indirect primul pas către o clasificare sistematică a polimerilor, pe care-i împarte în două categorii: produse de polimerizare (polistiren, cauciuc natural) și ,,produse de polimerizare prin condensare'' în care include ,,aldolpolimerizatele'', reprezentînd de fapt aldolpolicondensate.

Diferențierea polimerilor de adiție de cei de policondensare, făcută de către W. H. Carothers în 1929 [118], constituie de fapt prima încercare de organizare sistematică a polimerilor, deși el clasifică în principal metodele de obținere și mai puțin produsele.

Creșterea impresionantă a numărului de polimeri, apariția și punerea la punct a numeroase noi metode de sinteză, cunoașterea tot mai amănunțită a proprietăților și utilizărilor acestora, dezvoltarea schimbului de produse industriale, furnizate de acest domeniu, realizat între diferite țări, impunea imperios sistematizarea membrilor acestei mari clase, ceea ce a avut ca rezultat creearea a numeroase sisteme mai mult sau mai puțin satisfăcătoare.

Unele *clasificări* au avut ca obiectiv ordonarea întregii clase a compușilor macromoleculari, utilizînd drept criteriu îmbinarea a cel puțin două principii: de obicei cel al *originii cuplat fie cu structura catenei, fie cu proprietățile fizice, cu starea moleculară a polimerului*, etc. Cele mai cunoscute împărțiri realizate pe această bază au fost în *polimeri organici* și *anorganici* sau o altă variantă — în *organici, anorganici* și ,,*semiorganici*'', în *polimeri constituiți din molecule liniare* (nereticulate, termoplastici) și *polimeri constînd din rețele spațiale* (reticulați, rigidizați, vulcanizați sau termoelastici), în *polimeri amorfi* și *cristalini* (sau parțial cristalini) [116—132], etc.

Din această categorie a clasificărilor generale vom prezenta succint doar cîteva care ni se par mai semnificative.

În cartea sa ,,Die makromolekulare Chemie'', recunoscută și astăzi ca una dintre lucrările valoroase ale domeniului H. Mark (capitolele D—H), face diferențierea polimerilor în *catenari, reticulați* și *spațiali*, împărțirea în substanțe naturale și de sinteză fiind lăsată deoparte, căci arată el: ,,ea nu se mai întîlnește astăzi nici măcar în chimia organică. Noi includem de aceea cauciucul printre substanțele hidrocarbonate, înalt moleculare''.

Prezentăm mai jos sistematizarea polimerilor făcută de K. H. Meyer și H. Mark [123]:

Capit. C — Polimeri anorganici
I — Polimeri anorganici catenari
II — Polimeri anorganici reticulari

Scanned with OKEN Scanner

III — Polimeri anorganici din rețele spațiale
Capit. D — Polimeri înalți hidrați de carbon și derivați
Capit. E — Polimeri eteri, esteri, sulfuri, etc.
Capit. F — Celuloză și derivați
Capit. G — Substanțe însoțitoare ale celulozei. Polizaharide vegetale și animale
Capit. H — Proteine.

Principiile de care fac uz autorii în această împărțire sînt structura chimică și starea moleculară. Se pare că prin combinarea acestor doi parametri se obțin cele mai prețioase indicații cu privire la cunoașterea unui polimer.

O altă clasificare generală a polimerilor, realizată în mod inspirat de către B. O o m [116], care reunind într-un criteriu — principiul de origine (înțelegînd prin acesta — metodele de sinteză) și un principiu bazat pe proprietăți, obține un sistem foarte bine fortificat (tabela 10). Interesantă este subîmpărțirea termoplastelor în trei grupe:

Tabela 10

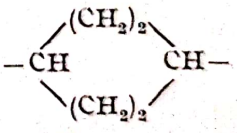
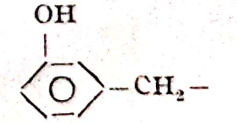
Clasificarea polimerilor înalți industriali primari și derivați [116]

		Polimeri de policondensare	Polimeri de polimerizare	Polimeri naturali transformați
Molecule termoplastice liniare	Temperatura de tranziție de ordinul II coborîtă: cauciucuri	Polidimetil siloxani (3 grupe, 1 ex.)	Poliolefine Poliizobutenă (4 grupe, 9 ex.)	
	Temperatura de tranziție de ordinul II ridicată: rășini	Rășini fenolice (6 grupe, 6 ex.)	Polihaloolefine (excepție compușii vinilici) 9 grupe, 9 subgr. 26 ex.	Derivați celulozici regenerați, cauciucoși (4 grupe, 2 subgr. 16 ex.)
	Cristalizare spontană: materiale ce formează fibre	Poliamide (din acizi bibazici și diamine, 2 grupe, 3 ex.)	Poliolefine (5 grupe, 5 ex.)	
Macromolecule termoreactive cu rețea spațială	Temperatura de tranziție de ordinul II ridicată: rășini	Rășini fenolice 6 grupe, 11 ex.)	Polimeri vinilici cu mai mult de o grupă vinilică în monomer (6 grupe, 7 subgr., 4 ex.)	Derivați de proteine, cauciucuri rigide (2 grupe, 2 ex.)
Macromolecule elastomere liniare, reticulate	Temperatura de tranziție de ordinul II coborîtă: cauciucuri	Vulcanizate: polidimetil-siloxani (3 grupe, 1 ex.)	Vulcanizate: polidiolefine (2 grupe, 6 ex.)	Cauciuc natural vulcanizat (1 ex.)

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 11

Sistematica compușilor macromoleculari. Nomenclatura și clasificarea compușilor macromoleculari [126]

Grupa	Subgrupa	Denumirea		Formula
		Științifică	Uzuală	
1	2	3	4	5
Compuși macromoleculari carbocatenari saturați				
Hidrocarburi uzuale	Nesubstituite	Poli(metilene)	Polietilena	$-CH_2-CH_2-$
Halosubstanțe uzuale	Monohalogenuri substituite	Poli(cloretilene)	Poli (clorura de vinil)	$-CH(Cl)-CH_2-$
Amine uzuale	Monoamine	Poli(aminoetilene)	Poli(vinilamina)	$-CH(NH_2)-CH_2-$
Nitrili	Mononitrili	Poli(cianoetilenă)	Poli(acrilonitril)	$-CH(CN)-CH_2-$
Compuși macromoleculari carbocatenari nesaturați				
Hidrocarburi	Nesubstituite	Poli(butenă 2-ilenă 1,4)	Polibutadienă	$-CH_2-CH=CH-CH-$
Halosubstituite	Monohalogenuri substituite	Poli(2 clor butenă 2, ilenă 1,4)	Policloropren	$-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-$
Compuși macromoleculari carbocatenari, conținînd nuclee aromatice și hidroaromatice				
Hidrocarburi cu nuclee hidroaromatice, fenoli obișnuiți	Fără grupe metilenice	Poli(ciclohexametilene)		
	Cu o grupă metilenică	Poli(2 hidroxifenilene, 1,3-metil)	Rășini fenol formaldehidice	
Compuși macromoleculari heterocatenari				
Compuși conținînd oxigen	Eteri	Poli(hidroximetilene)	Paraform	$-O-CH_2-$
Compuși conținînd sulf	Polisulfuri	Poli(tetratioetilenă)	Tiocol	$-S_4-CH_2-CH_2-$

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 12

Împărţirea polimerilor în funcţie de starea moleculară şi natura forţelor intermoleculare [127]

Starea moleculară				Formă fibrilară	Formă de reţea spaţială
Forţe intermoleculare	*Capacitate de prelucrare*			(netensionat sau ridică tensiunea)	ridică tensiunea
	Situaţia temperaturii de congelare	Prin încălzire se înmoaie		Întîi elastic-plastic, la temp. înalte posibil plastic	Numai elastic-plastic posibil
			Capacitatea de plastifiere	da	nu
		Cristalinitate parţială la 20 °C	Comportare faţă de solvenţi	Umflare nelimitată solubil	Umflare limitată
			Polaritatea unităţilor structurale	Starea la 20 °C. Exemplu	Starea la 20 °C. Exemplu
Mici (polimeri plastici)	Sub 20 °C	Nu	Mică	1) Grupă Plastic-elastic . poliizobutilen poliizopren	2) Grupă Plastic-elastic : cauciuc plastifiat
Mari (polimeri rigizi)	Peste 30 °C	Posibil	Mică dacă este parţial cristalin ; contrar este mare	3) Grupă (Plastic-elastic pînă la rigid-elastic) : polietilen, poli(clorură de vinil), poliamide	4) Grupă Rigid elastic . răşini fenolice şi cauciuc rigid

— *asemănătoare cauciucului plastifiat* (amorfe, domeniu de congelare coborît);
— *răşinoase* (amorfe, domeniu de congelare ridicat);
— *ce pot forma fibre* (parţial cristaline),
care permite delimitarea termoplastelor amorfe de cele parţial cristaline. În casificarea sa, O o m reprezintă pe ordonată doi parametri — unul fundamental, starea moleculară a polimerilor şi un altul derivat, o proprietate a acestora şi anume rigiditatea. Aceşti parametri permit încadrarea tuturor polimerilor într-o anumită clasă. Abscisa este împărţită între policondensate, polimerizate şi substanţe transformate. Polimerizatele şi policondensatele alcătuiesc marea categorie a polimerilor sintetici, existînd alături de cei artificiali, însă compuşii naturali sînt excluşi din această clasificare. Cauciucul natural este privit în clasificarea lui B. O o m ca un material natural transformat.

Totuşi clasificarea sa, perfecţionată în sensul menţionat far putea constitui cea mai bună schemă pentru un sistem general de clasificare a polimerilor.

În 1953, după cercetarea a 15 sisteme mai vechi V. V. K o r ş a k prezintă o propunere proprie, care permite o trecere în revistă generală a polimerilor, încercînd în acelaşi timp introducerea nomenclaturii raţionale. Criteriul ce stă la baza divizării compuşilor macromoleculari în clasificarea lui V. V. K o r ş a k este *natura atomilor ce constituie lanţul*. Sistemul oferă o bună vedere de ansamblu, utilizează numai parametri fundamentali şi atinge un grad mare de naturalețe. El se poate urmări în tabela 11.

O. L e u c h s, într-o lucrare de amploare, publicată în trei etape, denumită „ Die hochpolymeren Werkstoffe", intenţionează o privire de ansamblu asupra polimerilor cunoscuţi. În prima parte referitoare la „proprietăţile moleculei şi proprietăţile substanţei" delimitează domeniul şi defineşte *parametrii* utilizaţi în sistematizare: unul *fundamental* — *starea moleculară* şi un altul *derivat* din acesta — *forţele intermoleculare*. Rezultatele obţinute se pot urmări în tabela 12. Realizează o împărţire a domeniului general în patru părţi, putînd fi exemplificate prin cele mai reprezentative grupe de polimeri — cauciuc, cauciuc plastifiat, nylon şi răşini fenolformaldehidice. Împărţirea este simplă, este clară, dar nu răspunde celor mai înalte exigenţe [127].

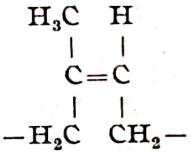
Partea a doua a lucrării lui, conţine o clasificare generală, însoţită de un indicator alfabetic cu privire la denumirile chimice şi comerciale ale compuşilor macromoleculari, după cum urmează [128]:

1. Grupa poliene
1.1. Grupa polimonoene
1.1.1. Grupa polivinil
1.1.1.1. Polietilenă
1.1.1.2. Polipropilenă, etc.
1.1.3. Grupa polifluorcarburi
1.2. Grupa polidiene
1.2.1. Polibutadienă, etc.
2. Grupa polietin
2.1. Polidioli
2.2. Polizaharide

Scanned with OKEN Scanner

3. Grupa poliesteri
3.1. Poliesteri saturați
3.2. Poliesteri nesaturați
4. Grupa poliamide
5. Grupa rășini aldehidice
6. Materiale polimere organice obișnuite
7. Materiale polimere semiorganice
8. Materiale polimere anorganice

Sînt cuprinși aproximativ 100 de polimeri.
Exemplu de discutare a fiecărui polimer

Nr. crt.	Unități de bază micromoleculare	Tipul de polimerizare	Termoplastic	Formula chimică (Simbolul grupei sau unitatea structurală)	Agentul de reticulare	Termoelastic	Denumirea comercială
1.2.2.	cis-izopren	A	Cauciuc materie primă		S	Cauciuc natural vulcanizat	Cauciuc vulcanizat (Gummi)

Recent, plecînd de la două modele de clasificare a copolimerilor, discutate în literatura de specialitate de către J. T e c h e l [134] și G. C. K o l e ș n i k o v [135] s-a preconizat, prin combinarea și generalizarea lor, un sistem avînd drept *criteriu*, pe de o parte *numărul de monomeri* participînd la construirea lanțului macromolecular și pe de altă parte, *structura catenară obținută*. Sistemul este codificat, cîte o cifră desemnînd cei doi parametri amintiți (prima — redă numărul monomerului, cea de a doua — structura lanțului macromolecular):

1 — dintr-un monomer: *polimer homocatenar, unipolimer*
2 — din doi monomeri: *polimeri heterocatenari, bipolimer*
3 — din trei monomeri: *polimeri heterocatenari, terpolimer*
4 — din patru monomeri: *tetrapolimer*
5 — din cinci monomeri: *pentapolimer*
6 — din șase monomeri: *hexapolimer*
— 1 *polimer singular* (dintr-un monomer)
— 2 *copolimer alternat*
— 3 *copolimer statistic*
— 4 *bloccopolimer*
— 5 *copolimer grefat*

Dacă se impune caracterizarea mai amănunțită a termenilor incluși în clasificare, de exemplu indicații cu privire la natura catenelor principale și secundare, etc, se pot introduce noi cifre de cod.

Se apreciază că acest tip de sistem, cu totul general, cuprinzînd polimeri și copolimeri, avînd drept criteriu numărul de monomeri, prezintă o bază

Scanned with OKEN Scanner

de clasificare mult mai sigură, decît altele întemeiate pe natura unităţii structurale — cu totul discutabilă la copolimerii statistici, sau starea moleculară, greu de stabilit la polimerii ramificaţi.

Credem că această clasificare este interesantă şi s-ar impune prin simplitatea şi caracterul său general, dar este susceptibilă de discuţii, schimbînd după părerea noastră conţinutul termenului heterocatenar, care în accepţiunea actuală redă existenţa de-a lungul unui lanţ macromolecular a cel puţin doi atomi diferiţi, iar în sensul acordat în cadrul acestei clasificări exprimă existenţa în catenă a cel puţin doi monomeri indiferent dacă aceştia conţin sau nu un heteroatom şi de asemenea al termenului de copolimer, fiind incluse în această categorie şi produsele de policondensare.

În afară de sistemele de clasificare generale, deja discutate, alte numeroase încercări au avut ca scop *sistematizări parţiale*, referindu-se fie la domeniul *polimerilor sintetici*, fie la *grupe mai mici de polimeri*: poliamide, cauciucuri, etc. Altele şi-au propus *clasificarea copolimerilor*, a *copolimerilor bloc şi grefaţi* etc. [123, 133—143]. Se pot da numeroase exemple, dar ne vom referi şi în acest caz doar la cîteva mai sugestive.

Astfel A. L. Trumbull şi A. W. Sloan prezintă un interesant sistem de clasificare a polimerilor sintetici, modern, mai ales pentru etapa în care a fost conceput, la baza împărţirii stînd *natura atomilor catenari*. Deşi se referă la un domeniu parţial, clasificarea poate fi uşor extinsă la toţi polimerii [140]:

Polimeri sintetici

I Anorganici
II Organici
(A) Polimeri saturaţi, conţinînd doar atomi de carbon în macromoleculă
(a) hidrocarburi
(b) hidrocarburi substituite
(1) conţinînd halogen (obţinute din halogenuri vinilice)
(2) conţinînd grupări acide, esterice, nitrilice, etc.
(3) copolimeri din 1,2
(B) Polimeri nesaturaţi, conţinînd doar atomi de carbon în macromoleculă
(a) hidrocarburi (polimeri ai butadienei şi ai homologilor ai monomerilor conţinînd mai mult decît o legătură dublă).
(b) copolimeri ai butadienei şi homologilor
(c) polimerii butadienei şi ai homologilor conţinînd halogeni
(d) polimeri ai butadienei şi homologilor cu grupări acide, esterice, nitrilice
(e) derivaţi ai butadienei şi homologilor cu grupări acide esterice, nitrilice
(f) tioplaste
(C) Polimeri care conţin în lanţ O, N, C şi chiar sulf
(a) polimeri amidici (poliamide)
(b) polimeri esterici (poliesteri)
(1) esteri alifatici
(2) răşini alchidice
(D) Derivaţi celulozici
(E) Derivaţi ai ureei
(F) Produsele de reacţie ale derivaţilor fenolici cu aldehidele
(G) Derivaţi ai cauciucului natural
(a) termoprene
(b) produse de reacţie obţinute sub acţiunea clorurii stanice, de aluminiu, etc.
(c) produsele de reacţie cu acizii halogenaţi
(d) produsele de reacţie cu halogenii

Scanned with OKEN Scanner

Considerăm de asemenea utilă şi discutarea principială a clasificării copolimerilor. Acest domeniu este actualmente în plin progres şi ca atare în plină etapă de prelucrare a noţiunilor cu care lucrează. Se cunosc în prezent cîteva propuneri de sistematizare a acestei grupe. Astfel Y. T e c h e l [134], într-un articol „Asupra copolimerizării grefate" distinge patru clase importante, referindu-se însă doar la bipolimeri.

I Copolimeri ordonaţi sau regulaţi:

— ABABABABABABABABABABA —

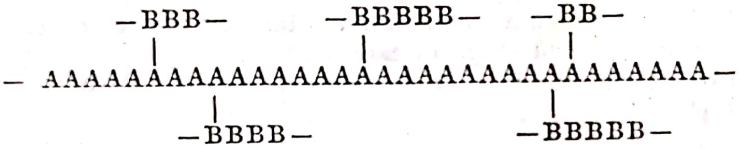
II Copolimeri dezordonaţi sau statistici:

— ABBBAABAAAABBBAABAAAA —

III Bloccopolimeri

— AAAAAABBBBBBBAAABBBBBBAAA —

IV Copolimeri grefaţi



J. T e c h e l tratează drept copolimeri şi compuşii macromoleculari de policondensare, rezultaţi prin interacţiunea acizilor bibazici cu alcoolii (diolii), denumindu-i copolimeri de tip I, iar restul copolimerilor (ex. stiren cu butadienă) sînt reuniţi sub numele de copolimeri de tip II. Se sugerează astfel o *împărţire generală a polimerilor în funcţie de numărul monomerilor participanţi la alcătuirea catenei, fără a ţine seama de tipul reacţiei care-i generează.*

Considerăm că identificarea polimerilor de policondensare cu copolimerii implică încă serioase discuţii.

Alte clasificări cunoscute [135, 144] se referă la o grupă restrînsă de copolimeri, la un „domeniu parţial" al acestei clase şi anume la cei *grefaţi*. G. C. K o l e ş n i k o v, în 1961 prezintă următoarea clasificare pornind *de la natura chimică a catenei* (*homo* — sau *heterocatenară*) şi *gradul de cristalinitate al copolimerilor* (se notează prin H, catena principală şi prin S cea laterală):

I. Polimeri homocatenari grefaţi (H = homocatenă; S = homocatenă)
II. Polimeri homo-heterocatenari grefaţi (H = homocatenă; S = heterocatenă).
III. Polimeri heterocatenari grefaţi (H = heterocatenă; S = heterocatenă).
IV. Polimeri heterohomocatenari grefaţi (H = heterocatenă; S = homocatenă).

În funcţie de gradul de cristalinitate:

A. Copolimeri grefaţi amorfi (H = amorf; S = amorf)
B. Copolimeri grefaţi amorf-cristalini (H = amorf; S = cristalin)
C. Copolimeri grefaţi cristalini (H = cristalin; S = cristalin)
D. Copolimeri grefaţi cristalin-amorfi (H = cristalin; S = amorf).

Scanned with OKEN Scanner

Exemple:

(1) H=polistiren izotactic; S=polistiren amorf, tip I D, copolimer grefat homocatenar, cristalin-amorf.

(2) H=poli(metacrilat de metil); S=poliester cristalin; tip II B, copolimer grefat, homo-heterocatenar, amorf-cristalin.

(3) H=poliamidă cristalină; S=polistiren; tip IV D, copolimer grefat, heterohomocatenar, cristalin-amorf.

Alături de tipurile şi exemplificările discutate, referitoare la domeniul general şi domenii parţiale, impuse în special de scopuri ştiinţifice, s-au mai creiat şi numeroase alte clasificări dintre care cele mai reprezentative sînt cele pentru domeniile de utilitate, de prescurtare, codificate, bazate pe arborele genealogic, reclamate mai ales de industrie, comerţ, centre de statistică, de prelucrare, de livrare, bazate pe proprietăţi, pe valoarea de garanţie, indispensabile unităţilor producătoare, prelucrătoare, comerţului, etc. [116]. Asupra acestora nu insistăm deoarece se plasează în afara sferei acestei lucrări.

Cercetînd literatura de specialitate, se întîlnesc extrem de numeroase tipuri de sisteme de clasificare, cerute de diverse obiective, necesităţi, titulari, care prin multitudinea lor ajută aproape în aceeaşi măsură la organizarea şi dezorganizarea acestui domeniu, amplu şi în plină dezvoltare. Fiecare clasificare aminteşte de o nouă posibilitate de ordonare, de un nou criteriu, creind uneori ideia imposibilităţii alcătuirii unei sistematici, unitare, general valabile pentru domeniul chimiei compuşilor macromoleculari.

Problema clasificării polimerilor este veche, destul de complicată şi în acelaşi timp, pentru facilitarea schimbului de cunoştinţe şi produse între ţări, importantă. Eforturile în realizarea unui sistem unitar, cuprinzător, general valabil, de clasificare a compuşilor macromoleculari sînt numeroase şi se concentrează astăzi organizat, la unele organisme internaţionale. Astfel în cadrul Uniunii Internaţionale de Chimie pură şi aplicată (IUPAC), comisia din partea „secţiei pentru materiale plastice şi polimeri înalţi" a primit sarcina culegerii, cercetării, analizei critice a tuturor materialelor existente privind această problemă şi formulării unor recomandări pentru alcătuirea unui sistem de clasificare internaţional [116].

Rezumînd concluziile acestei comisii, rezultă că sistematica polimerilor, trebuie să rezolve două obiective de bază, indisolubil legate — unul primar — clasificarea şi al doilea secundar — denumirea compuşilor macromoleculari.

Pentru realizarea primului obiectiv este necesară alegerea unui criteriu, care aplicat, să genereze un sistem de clasificare natural, permiţînd, deducerea proprietăţilor unui termen al seriei din poziţia sa relativă cu alţii învecinaţi, aşa cum acest lucru este posibil pentru elementele cuprinse în tabela lui Mendeleev. Spre a realiza aceasta este necesar să se alcătuiască *clasificarea pornind de la parametrii ce derivă direct din constituţia chimică a substanţei — numărul monomerilor, natura atomilor din catenă, natura unităţii structurale, starea moleculară, masa moleculară, distribuţia maselor moleculare, izomeria,* etc.

Se prevede că în cazul sistematizării polimerilor nu va fi posibilă niciodată o clasificare generală, atît de naturală ca cea obţinută prin alcătuirea sis-

Scanned with OKEN Scanner

temului periodic, al lui Mendeleev întrucît structura atomului este determinată doar de doi parametri fundamentali (numărul de ordine, care redă numărul de electroni şi numărul orbitelor electronice); în afară de aceasta numărul elementelor este relativ mic. Polimerii dimpotrivă prezintă cel puţin 6 parametri fundamentali şi sînt incomparabil mai numeroşi.

S-a constatat de asemenea că problema sistematizării polimerilor nu este rezolvabilă în sensul integrării lor într-o singură clasificare, satisfăcătoare din toate puctele de vedere, ci sistematica acestui domeniu trebuie să cuprindă o sumă de sisteme răspunzînd mai multor scopuri şi necesităţi şi anume;

— un sistem de clasificare general, care să cuprindă toţi polimerii;

— un sistem de prescurtare pentru polimeri (care s-a alcătuit, şi lista abreviaţiunilor recomandate se află deja publicată [145]);

— un sistem bazat pe arborele genealogic, pentru polimerii sintetici:

— un sistem codificat;

— un sistem bazat pe proprietăţi şi valoarea de garanţie, pentru diferite domenii de utilitate.

Cel de al doilea obiectiv, al sistematicii polimerilor, calificat „secundar" se referă la reglementarea lingvistică a denumirii polimerilor, constituind problema nomenclaturii.

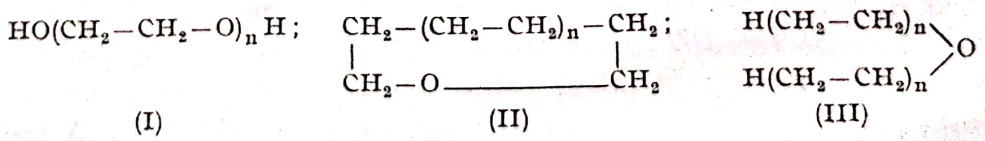
Scanned with OKEN Scanner

5
NOMENCLATURA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Nu există încă o propunere universal acceptată de denumire a compușilor macromoleculari. Cel mai frecvent sistem utilizat este cel recomandat de „Chemical Abstracts" care indică următoarele reguli plecînd de la raportul prezentat în cadrul IUPAC în anul 1952 [146].

Homopolimerii se denumesc prin alipirea prefixului „poli" numelui monomerului ca: polistiren, polibutadienă, polietilenă. Pentru monomerii avînd nume compuse din două cuvinte — metacrilat de metil, sau acetat de vinil, — denumirea polimerului se realizează ca în cazul precedent, cu deosebirea că cele două cuvinte definind monomerul se introduc în pranteză: poli(metacrilat de metil), poli(acetat de vinil). Pentru desemnarea copolimerilor se introduce particula co: (polibutadienă — co-stiren), poli(clorură de vinil — co-acetat de vinil), dacă e vorba de cei statistici, alt: poli (etilenă-alt-monoxid de carbon), alternați, g sau b respectiv pentru copolimerii grefați și bloc: poli(etilenă-g-acrilonitril) sau poli(butadienă-co-stiren-g-stiren-co-butadienă) respectiv poli(stiren-b-metacrilat de metil) sau poli(metacrilat de metil-b-stiren).

Utilizarea parantezelor, în cazurile amintite este absolut obligatorie, căci contrar, mai ales la unele denumiri mai complicate apare posibilitatea confuziilor. Dacă se dă de exemplu unui polimer denumirea de „policlorstiren" nu rezultă dacă acesta reprezintă un polistiren clorurat sau un polimer al monoclorstirenului. Deci se impune o atenție deosebită la exprimarea denumirii monomerului și utilizarea parantezelor. Astfel, numele de poli (4 clorstiren) ar defini cu precizie unul dintre polimerii menționați mai sus. Pentru cazul substanței definite prin termenul de poli(etilenoxid) (I) aceeași denumire utilizată fără paranteze poate corespunde la fel de bine încă altor două substanțe — unui macrociclu (II) sau unui eter (II):



(I) (II) (III)

Pentru a reda izomeria cis-trans, sistemul discutat prevede ca particulele cis-trans să preceadă denumirea polimerului, alcătuită după regulile deja menționate.

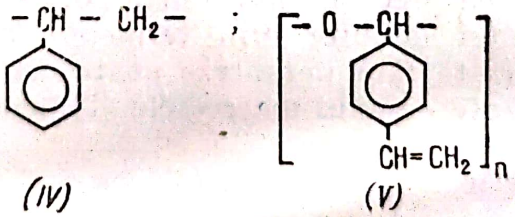
Scanned with OKEN Scanner

R. B. Fox [148], într-un articol amplu, critică și subliniază limitele unui asemenea sistem de denumire a compușilor macromoleculari și face noi propuneri. Considerăm utilă prezentarea punctului său de vedere, deoarece acesta conturează problematica actuală a nomenclaturii polimerilor și oferă puncte de reper pentru viitor.

Primul dezavantaj fundamental, pe care îl crează denumirea polimerilor după sistemul arătat, este după R. B. Fox, că același lanț macromolecular poate fi obținut plecînd de la mai mulți monomeri. Dacă ne referim la ultimul exemplu (I) se pot obține următoarele denumiri, după cum se pleacă de la un monomer real sau ipotetic: poli(etilenoxid), poli(etilenglicol), poli(etilenclorhidrină), poli/bis(clormetil), eter/. Modul acesta de exprimare (I), permite doar redarea elementelor aparținînd oxidului de etilen, nu și ale celor aparținînd celorlalți monomeri. Însăși utilizarea prefixului „poli" este generatoare de confuzii. Ea poate sugera „polimer din..." sau reda repetarea unei unități structurale. Revenind la exemplul (I), termenul de poli(etilenoxid) poate caracteriza polimerul oxidului de etilen, sau reda repetarea unității structurale de un număr de ori.

Dacă neclaritățile de mai sus sînt generate de întrebarea „care este monomerul"? mai apar altele cauzate de întrebarea „ce este monomerul"? Astfel polimerii rezultați prin policondensarea a două molecule bifuncționale, în conformitate cu regulile enunțate, ar trebui priviți drept copolimeri, în această lumină produsul reacției clorurii de adipil cu hexametilendiamina ar fi „poli(hexametilendiamină-co-clorură de adipil). Rezultă că este discutabilă de data aceasta însăși acordarea sensului de monomer, celor două substanțe inițiale.

Un alt dezavantaj, al sistemului este că nu ține seama de tipul reacției prin care rezultă un polimer dat. Or, sînt cazuri cînd același monomer, furnizează mai mulți polimeri. Astfel 4-vinilbenzaldehida se poate transforma într-un compus macromolecular, fie prin desfacerea dublei legături vinilice (IV), fie prin reacția grupelor aldehidice (V), iar substanțele obținute diferă esențial prin proprietăți, răspunzînd în egală măsură numelui de poli(4-vinilbenzaldehidă). Denumirile corecte corespunzătoare ar fi respectiv poli(4-formilstiren) și poli(4-vinilbenzaldehida):

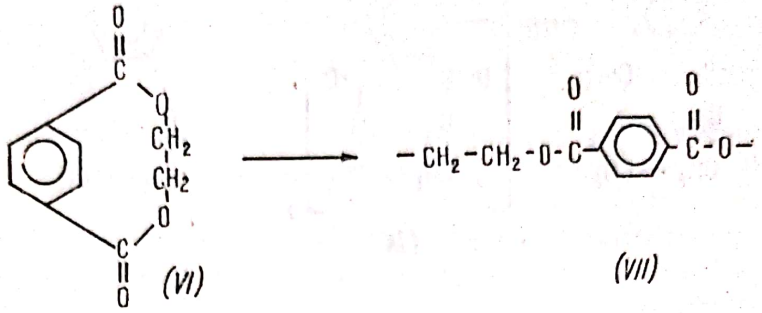


(IV) (V)

O problemă ridică de asemenea polimerii care au drept bază monomeri ipotetici. Astfel poli(alcoolul de vinil) corespunde unui monomer inexistent sau poli(etilentereftalatul) ar putea fi privit ca polimerul unui monomer ciclic — etilentereftalatul (VI). Scindarea acestuia conduce la un biradical

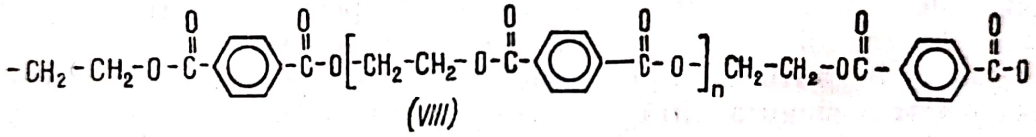
Scanned with OKEN Scanner

(VII) identic cu unitatea structurală reală, rezultînd din reacţia etilenglicolului cu acidul tereftalic:



(VI) (VIII)

Nu există azi nici un dubiu că (VII) reprezintă unitatea structurală a poli(etilentereftalatului) (VIII), dar alcătuind denumirea acestui polimer prin metoda enunţată, apare pe de o parte contradicţia dintre caracterul ciclic al monomerului şi cel de lanţ deschis al unităţii structurale, iar pe de altă parte numele dat corespunde la fel de bine şi structurii (IX), a cărei denumire se alcătuieşte firesc ca pentru alţi numeroşi polimeri conţinînd cicluri de-a lungul lanţului, de exemplu: poli(1,4 fenilen) (X):



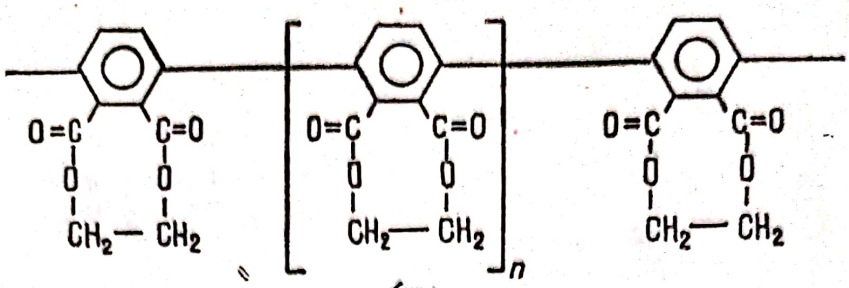
(VIII)

Există în prezent numeroase denumiri de polimeri formate pe baza unor structuri „aparente". Dintre polimerii foarte frecvent întîlniţi, polietilena şi polipropilena, cu totul întîmplător sînt corect denumite şi din punct de vedere structural, deşi punctul de plecare şi în aceste cazuri a fost tot sursa – monomerul.

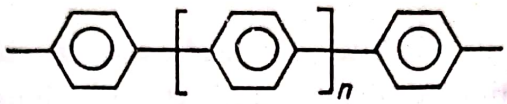
În lipsa unei nomenclaturi sistematice şi deoarece numeroşi compuşi macromoleculari sînt mai cunoscuţi sub denumirea lor comercială decît sub cea generic dedusă, s-a încercat alcătuirea unui sistem pe această bază. Probabil cel mai cunoscut este cazul „nylonului", exprimînd produse de condensare liniare, derivate din diamine alifatice neramificate şi din diacizi sau clorurile corespunzătoare. Un exemplu cunoscut este produsul (XI), care conform sistemului bazat pe sursă poate fi denumit prin poli(hexametilendiamină-co-clorură de adipil) iar în sistemul numelor comerciale („nylon" în cazul de faţă) denumirea rezultă din cuvîntul „nylon" căruia i se adaugă două cifre: — prima reprezentînd numărul atomilor de carbon din diamină, cea de a doua, din componenta acidă. Astfel (XI) este nylon

Scanned with OKEN Scanner

6,6 iar dacă acidul conţine 10 atomi de carbon (sebacic), polimerul devine nylon 6,10.



(IX)



(X)

(X)

$$-NH(CH_2)_6-NHCO(CH_2)_4CO[NH(CH_2)_6-NHCO(CH_2)_4CO]_nNH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4-CO-$$

(XI)

Desigur utilizarea acestui sistem este inacceptabilă în lucrările ştiinţifice şi chiar acolo unde s-ar admite aplicarea sa este posibilă apariţia confuziilor. De exemplu din folosirea unor variante ca: nylon 610, 6,10 nylon, 6—10 nylon; căci şi în cadrul acestui sistem anumiţi polimeri ca (XII) sînt caracterizaţi printr-o singură cifră de exemplu: nylon-6.

$$-[NH-(CH_2)_5-CO-]$$

(XII)

Ar exista posibilitatea înlocuirii acestui mod de denumire, printr-un altul alcătuit generic. Polimeri de tip (XI), (XII) reprezintă din punct de vedere chimic amide deci clasa ar fi a ,,poliamidelor'' de exemplu — ,,poliamida 6,10'', sau ,,poliamida-6'', dar pe de altă parte trebuie luat în considerare şi faptul că şi (XIII) ar fi tot o poliamidă:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}-[CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}]_n-CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}-$$

(XIII)

Fără îndoială nomenclatura copolimerilor suferă de aceleaşi defecte ca şi cea a homopolimerilor, cu dezavantajul sporit al unei complexităţi sporite.

Din analiza situaţiei existente în prezent, rezultă cu necesitate denumirea polimerilor, plecînd de la structura lor şi nu de la ,,sursă''. Cînd aceasta nu e cunoscută desigur singura posibilitate este denumirea substanţelor de plecare, dar în caz contrar trebuie obligatoriu găsită modalitatea exprimării

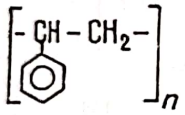
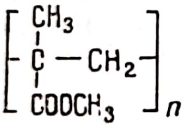
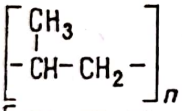
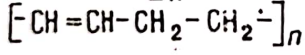
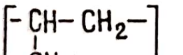
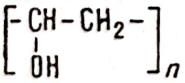
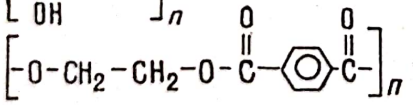
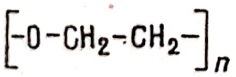
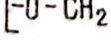
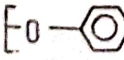
Scanned with OKEN Scanner

ei. Există în acest sens două propuneri: prima aparţinînd IUPAC, din 1952 [146], cînd s-a hotărît ca unitatea structurală ce se repetă să fie denumită printr-un sistem de prescurtări, ca un radical bivalent şi să fie inserată între prefixul „poli" şi sufixul „mer". Astfel structura (I) ar putea fi exprimată prin denumirea de „polietoxamer". Deşi exprimate acum aproape două decenii în urmă recomandările IUPAC nu se bucură nici astăzi de răspîndire.

O a doua propunere provine de la un comitet al Division of Polymer Chemistry din cadrul American Chemical Society, acum în studiu la IUPAC şi are în vedere un principiu asemănător [148], dezvoltat însă pe utilizarea nomenclaturii organice obişnuite. Conform acestui sistem, fiecare unitate structurală poate primi o singură denumire, fiind astfel înlăturate orice confuzii. Denumirea cîtorva polimeri reprezentativi, conform acestui sistem este redată în tabela 13.

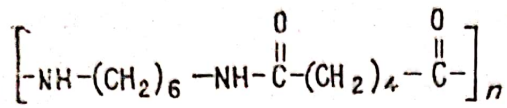
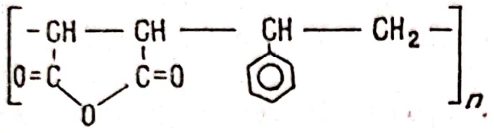
Tabela 13

Denumirea cîtorva polimeri reprezentativi nomenclatura propusă de R. B. F o x şi colab. [148]

Structura polimerului	Denumirea actuală	Denumirea propusă
	Polistiren	Poli(feniletilenă)
	Poli(metacrilat de metil)	Poli(1-metoxicarbonil-1-metiletilenă)
	Polipropilenă	Poli(propilenă)
	Polibutadienă	Poli(1-butilenă)
	Poliacrilonitril	Poli(cianoetilenă)
	Poli(alcool vinilic)	Poli(hidroxietilenă)
	Poli(etilentereftalat)	Poli(oxietilenoxitereftaloil)
	Poli(etilen oxid)	Poli(oxietilenă)
	Poli(formaldehidă)	Poli(oximetilenă)
	Poli(fenilenoxid)	Poli(oxi-1,4 fenilenă)

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 13 (continuare)

Structura polimerului	Denumirea actuală	Denumirea propusă
	Poli(hexametilen diamină-co-acid-adipic)	Poli(iminohexametileniminoadipioil)
	Poli(anhidridă maleică-co-stiren)	Poli[2,5-dioxitetrahidrofuran-3,4-etil (feniletilenă)]

Polimerii stereoregulaţi se denumesc conform regulilor formulate de către M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux şi H. Mark [150] şi această denumire va fi pe larg discutată în capitolul care va trata detaliat polimerii stereospecifici.

În sfîrşit, dorinţa de a simplifica modul de exprimare al denumirii compuşilor macromoleculari a condus la alcătuirea unor forme prescurtate. Este uşor de înţeles că o prescurtare de forma *PMMA* provine de la poli(metacrilat de metil) sau *PVC* de la poli(clorură de vinil), dar în scrierile ştiinţifice este obligatorie explicarea prescurtării date la prima sa utilizare în text şi abia apoi să se folosească curent. Există liste de abreviaţiuni aprobate şi puse în circulaţie de către IUPAC [145], asupra cărora nu ne oprim însă în paragraful de faţă.

Bibliografie

[1] H. Staudinger Z. Angew. Chem. 42, 69, 1929
[2] J. Berzelius Jahresber. 12, 63, 1833
[3] J. Gay-Lussac, J. Pelouze Ann. 7, 40, 1833
[4] H. Bracconot Ann. Pharmac. 7, 245, 1833
[5] E. Fischer Ber. 39, 530, 1906; 3253, 1913; 52, 809, 1919
[6] H. Staudinger, H. Scholtz Ber. 67, 84, 1934
[7] W. Carothers Chem. Rev. 8, 353, 1931
[8] V. Regnault Ann. Chim. Phys. 2, 69, 151, 1838
[9] E. Simon Ann. 14, 140, 1835

Scanned with OKEN Scanner

[10] H. Staudinger, W. Heuer Ber. 67, 1164, 1934
[11] A. Butlerov Bull. Soc. Chim. Paris, 48, 1859
[12] P. Schützenberger C. r. 68, 814, 1869
[13] H. Wickelhaus Ber. 3, 163, 1870
[14] E. Baumann Ann. 163, 317, 1872
[15] A. Beyer Ber., 5, 1094, 1872
[16] A. Butlerov, V. Goriainov J.R.F.H.O. 5, 187, 1873
[17] A. Wurz Ber. 10, 90, 1877
[18] G. Bouchardat C. r. 89, 117, 1879
[19] F. Engelhorn Ann. 200, 70, 1880
[20] C. Moureu Bull. Soc. Chim. 3, 9, 386, 413, 424, 1893
[21] G. Gabriel, T h. A. Maass Ber. 32, 1266, 1899
[22] S. V. Lebedev, N. A. Skavronskaia J.R.F.H.O. 43, 1124, 1911. Pat. german 281687, 1913, Chem. Zbl. 1, 283, 1915.
[23] ××× Pat. german 281687/1913, Chem. Zbl. 1, 283, 1915
[24] H. Staudinger Ber. 59, 3039, 1926
[25] J. Baier Pat. englez 279406, 1926; c.a. 27, 4363, 1933
[26] ××× Pat. francez 745085, 1933; c.a. 27, 4363, 1933
[27] W. H. Carothers Ind. Eng. Chem. 26, 30, 1934
[28] W. H. Carothers Pat. am. 2130947, 1936; c.a. 32, 9497, 1937 Pat. am. 2130948, 1937; c.a. 32, 9519, 1937
[29] E. W. Favcett, R. O. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. O. Williams, Pat. englez 471590, 1937; c. a. 32, 1362, 1938
[30] P. Kastan Pat. elv. 211116, 1938; c.a. 36, 3585, 1942
[31] ××× Pat. englez 578079, 1946, Chem. Zbl. 11, 1813, 1947
[32] O. Bayer Angew. Chem. A 59, 257, 1947
[33] K. Ziegler Pat. belg. 533362, 1954
[34] G. Natta, J. Polym. Sci. 16, 143, 1955
[35] G. Natta, L. Porri, G. Mazzanti Pat. italian 536631, 1955; c.a. 53, 3756, 1959
[36] G. Natta Pat. italian 566940, 1957; c.a. 53, 185527, 1959
[37] K. Ziegler Pat. RFG, 878560, 1950
[38] G. Natta J. Polym. Sci. 16, 143, 1955
[39] G. Natta Pure and Appl. Chem. 4, 383, 1962
[40] C. L. Arcus *Stereochemistry of Synthetic Polymers în:* W. Klyne, *Progress in Stereochemistry vol.* 3 Academic Pres, N.Y. 1962, 264
[41] N. A. Plate *Himia i tehnologhia polimerov* 3, 1, 1963
[42] Schulz Himia i tehnologhia polimerov 2, 54, 1965
[43] A. A. Berlin, L. A. Blumenfeld, I. Cerkasin, A. E. Kalmanson, O. G. Selskaia Vysokomol. Soedin., 1, 1361, 1959
[44] H. F. Mark, N. Ogata J. Polymer. Sci. A 1, 3439, 1963
[45] Z. Machacek, I. Meizlic, I. Pat Vysokomol. Soedin., 3, 1421, 1961
[46] Z. Machacek, J. Mencikova Chem. Prům. 13, 433, 1963
[47] L. P. Bobkova, V. S. Korsakov, L. M. Romanov, N. S. Enikolopian Vysokomol. Soedin., 5, 1780, 1963
[48] J. K. Stille Fortch. Hochpolym. Forsch. 3, 48, 1961

Scanned with OKEN Scanner

[49] J. K. Stille, L. Plummer J. Org. Chem. 26, 4026, 1961
[50] J. K. Stille Himia i tehnologhia polimerov 6, 52, 1962
[51] J. K. Stille Himia i tehnologhia polimerov 3, 80, 1963
[52] G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 76, 713, 2148, 1954
[53] G. B. Butler, R. J. Angelo J. Am. Chem. Soc. 78, 4797, 1956
[54] G. B. Butler, A. Crawshaw, M. L. Miller J. Am. Chem. Soc. 80, 3615, 1958
[55] M. Szwarc J. Polymer Sci. 6, 319, 1951
[56] G. Smets, A. Poot, M. Muller, J. P. Bex J. Polymer Sci. 34, 287, 1959
[57] G. Smets, A. Poot, G. L. Duncall J. Polymer Sci. 54, 65, 1965
[58] M. Magat, A. Chapiro, J. Sebban-Danon Rubber J. 131, 890, 906,1956
[59] A. Chapiro Ind. Plast. Mod. 9, 67, 1956; 2, 34, 41, 1957
[60] A. Chapiro, M. Magat, A. Prévot-Bernas, J. Sebban J. Chim. Phys. 52, 689, 1955
[61] A. Chapiro Ind. Plast. Mod. 2, 34, 1957
[62] A. Chapiro J. Polymer Sci. 34, 481, 1959
[63] A. Chapiro J. Polymer Sci. 34, 439, 1959
[64] D. J. Angier, R. J. Ceresa, W. F. Watson Chem. Ind. 593, 1958
[65] D. J. Angier, R. J. Ceresa, W. F. Watson J. Polymer Sci. 34, 699, 1959
[66] R. J. Ceresa Polymer 1, 397, 1960
[67] E. H. Immergut, H. Mark Makromol. Chem. 18/19, 322, 1956
[68] W. I. Burlant, A. S. Hoffman *Block and Grafts copolymers*
[69] Z. A. Rogovin J. Polymer Sci. 48, 443, 1960
[70] Cr. Simionescu, D. Feldman, Cl. Vasiliu Rev. chimie, 9, 525, 1961
[71] Cr. Simionescu, D. Feldman, Cl. Vasiliu Symp. über aktuelle Fragen der Chemie und Techn. des Zellstoffs, Jassy 24—27 sept. 1961 şi Faserforschung und Textiltechnik 13, 2, 1962
[72] Cl. Vasiliu, D. Feldman, Cr. Simionescu Faserforschung und Textiltechnik 14, 2, 63, 1963
[73] V. V. Korşak, V. I. Kasatocikin, A. M. Sladkov, I. P. Kudriavţev. K. Usenbaev D. A. N, SSSR 136, 1342, 1961
[74] A. V. Topciev, I. V. Korşak, B. E. Davîdov, B. A. Krentse[D.A.N. SSSR, 147, 645, 1962
[75] B. E. Davîdov, I. A. Drabkin, I. V. Korşak, L. D. Rosenstein Izv. A. N. SSSR, O.H.N., 1664, 1963
[76] I. V. Korşak, T. A. Proniuk, B. E. Davîdov Neftehimia, 3, 677, 1963
[77] V. V. Korşak, S. L. Sosin, M. V. Cistiakova Izv. A.N. SSSR, O.H.N., 1271, 1957
[78] T. M. Frunze, V. V. Korşak, L. V. Koslov Usp. himii 30, 593, 1961
[79] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin D.A.N. SSSR, 149, 602, P. N. Gribkova 1963
[80] J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker Pat. am. 2659711 c.a. 11109, 1954
[81] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Sladkov, V. E. Seina, K. L. Luneva Mendeleevskii Siezd, secţia himia i tehnologhia polimerov. Izd. A.N. SSSR, 29, 1959

Scanned with OKEN Scanner

[82] N. A. Gluhov Vysokomol. Soedin. 1, 1764, 1959
[83] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, V. E. Seina Vysokomol. Soedin. 2, 662, 1960
[84] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, D.A.N. SSSR, 138, 1353, 1961
[85] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu European, Polymer 6, 181, 1970
[86] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu Makromol. Chem. 126, 217, 1969
[87] Cr. Simionescu, Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu Buletinul I.P.I fasc. 3/4, 453, 1969
[88] H. Vogel, C. S. Marvel J. Polymer Sci. 50, 511, 1961
[89] A. Paris L'Ind. Chim. 54, 597, 91, 1967
[90] C. J. Abshire, C. S. Marvel Makromol. Chem. 44, 338, 1961
[91] ××× L'Ind. Chim. 52, 1965
[92] ××× Brevet francez 1.452.716, 1965, anticipat de un brevet american din 1964
[93] ××× Brevet american 3158580 şi 3158591 citat în (90)
[94] Bell şi Perdizt Comunicare la Langley Research Station, N.A.S.A. Citat în (90)
[95] E. P. Goldberg Comunicare la cel de al III-lea Simpozion american de chimie industrială, Cleveland, Ohio, 1966. Brevet american 3.236808
[96] N. A. Adrova, K. L. Prohorova, M. M. Koton D. A. N. SSSR, 10, 1824, 1966
[97] K. P. Grinevici, A. F. Jugaci, I. G. Sarişvili, M. V. Sobolevski Kremny. org. Soedin. IV. M. NIITEHIM, 1967, 77
[98] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva, L. M. Gilman Vysokomol. Soedin. X (A) 6, 1389, 1968
[99] A. G. Sabanova, A. M. Sladkov, V. V. Korşak Vysokomol. Soedin. X (A), 2, 373, 1968
[100] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu Die Makromol. Chem. 148, 155, 1971
[101] K. Kondo, H. Iwasaki, N. Ueda, K. Takemoto, M. Imoto Makromol. Chem. 125, 298, 1969
[102] K. Kondo, H. Iwasaki, N. Ueda, K. Nakatani, K. Takemoto, M. Imoto Makromol. Chem. 125, 42, 1969
[103] ××× Directivele Congresului al X-lea al PCR cu privire la planul de dezvoltare economico-socială a României pe anii 1971—1975 şi liniile directoare ale acestei dezvoltări pe perioada 1976—1980.
[104] P. Oltean Materiale plastice 6, 4, 189, 1969
[105] A. Blaga Materiale plastice 6, 4, 203, 1969
[106] ××× Materiale plastice 6, 4, 234, 1969
[107] Comisia germană pentru terminologie. Makromol. Chem. XXXVIII, 1, 1960
[108] F. M. Raoult Compt. Rendu, 98, 1030, 1882; 101, 1056, 1885
[109] J. H. van't Hoff Z. Phys. Chem. 1, 481, 1887, citat în (109)
[110] A. Ravve *Organic Chemistry of Macromolecules* Edwards Arnold (Publishers) Ltd. London 1967, Marcel Dekker, INC. New-York.
[111] G. Champetier, L. Monnerie *Introduction à la chimie macromoléculaire*. Masson et Cie Editeurs, Paris, 1969

Scanned with OKEN Scanner

[112] A. A. Strepiheev, V. A. Derevitskaia, G. L. Slonimski *Osnovî himii visokomol. Soedin.* Izd. Himia, Moskva, 1966
[113] Ph. H. Geil Polymer Syngle crystale. Traducere în limba rusă. Izd. Himia, 1968
[114] G. Natta, P. Corradini Nuovo Cimento, Suppl. Vol. 15, 1, 9, 1960
[115] D. H. Reneker, P. H. Geil J. Appl. Phys. 31, 1916, 1960
[116] O. Leuchs Pure and Appl. chem 16, 4, 505, 1968
[117] H. Staudinger Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1073, 1920
[118] W. H. Carothers J. Amer. Chem. Soc. 51, 2548, 1929
[119] A. Schwarz Kautschuk, 16, 34, 1940
[120] R. Lepsius Kunststoffe 34, 11, 1944
[121] R. Nitsche, H. Heering Kunststoffe 38, 173, 1948
[122] B. Oom, Kunststoffe 38, 255, 1948
[123] A. Springer Kautschuk und Gummi 2, 45, 1949
[124] K. H. Meyer, H. Mark *Makromolekulare Chemie.* Ein Lehr und Handbuch für Chemiker und Biologen Akad. Verlagsges. Geest Portig K.G. Leipzig, 1950
[125] R. Lepsius Chem. Ztg. 75, 103, 1951
[126] M. L. Huggins J. Polymer Sci. 8, 257, 1952
[127] V. V. Korşak Izv. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk. 320, 1953
[128] O. Leuchs Kunststoffe 45, 375, 511, 1955
[129] O. Leuchs Naturw. Rundschau 8,8; 43; 1956
[130] O. Kratki Makromol. Chem. 38, 1, 1960
[131] G. F. Kinney *Eigenschaften und Anwendung von Kunststoffen.* Berliner Union Stuttgart, 1961
[132] A. Höchtlen DIN Mittl. 41, 8, 1962
[133] W. Kern, H. Kämmerer *Die organische Chemie der Kunststoffe* Cap. I, în: R. Houwink, A. J. Staverman *Chemie und Technologie der Kunststoffe.* Akad. Verlag. Geest Portig Leipzig, 1962
[134] J. Techel Plaste und Kautschuk 6, 73, 449, 489, 1959
[135] G. C. Kolesnikov, Tsén Khan-min Vysokomol. Soedin III, 475, 1961
[136] H. Hopf, A. Müller, F. Wenger, *Die Polyamide,* Springer-Verlag, 1954
[137] A. Müller, R. Pflüger Kunststoffe 50, 203, 1960
[138] K. A. Andrianov, A. V. Topchiev Izv. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk 665, 1953; D.A.N. SSSR, 597, 1953
[139] F. G. A. Stone, W. A. G. Graham *Inorganic Polymers* Academic Press New-York, London, 1962
[140] H. L. Trumbull, A. W. Sloan India, Rubber World 103, 33, 34, 38, 1941 citat în (117)
[141] H. Bouman, R. Houwink, C.P.A. Kapelmeier Oil and Colour Trades J. 27, 634, 1946
[142] Z. Csürös, Kovács Kuntstofftaschenbuch. Budapest, 1959 citat în (117)
[143] G. Schülz *Die Kunststoffe; eine Einführung in ihre Chemie,* Carl-Hansel-Verlag, München, 1959
[144] H. M. Burns Paint, Oil, and Colour J. 121, 347, 1952
[145] A. Bukowski Polymery tworzywa will cozasteczkome 7, 281, 1968
[146] Secţia pentru mase plastice şi polimeri înalţi din cadrul IUPAC Pure and Applied chemistry 18, 583, 1969

Scanned with OKEN Scanner

[147] Comisia secției pentru mase plastice și polimeri înalți IUPAC Report on Nomenclature in the Field of macromolecules. J. Polymer Sci. 8, 257, 1952

[148] R. B. Fox *Encycl. of. Polymer Sci. and Technol.* Intersci- Publ. a division of J. Wiley Sons Inc. New-York, 336, 1968

[149] R. B. Fox, N. M. Bikales, B. P. Block, W. Cohn, H. K. Livinston, K. L. Coening, A. Mercurio, A. M. Schiller Polymer Reprints 8, 2, e-r, 1967

[150] M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux., H. Mark Pure and Appl. Chemistry 11, 645, 1965

Scanned with OKEN Scanner

Partea intii

SINTEZA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ANORGANICI

Scanned with OKEN Scanner

1.
CONSIDERAȚIUNI GENERALE

Din momentul apariției lucrărilor lui H. N. Stokes [1] cu privire la sinteza poli(clorurii de fosfonitril) precum și ale lui M. L. Huggins [2—5], consacrate elucidării naturii legăturilor chimice în cristal, a devenit clară posibilitatea formării compușilor macromoleculari nu numai în cadrul chimiei carbonului, ci și a altor elemente.

În adevăr, s-a dovedit curînd, existența macromoleculelor anorganice, fie ca substanțe polielectrolite, în care sarcina părții macromoleculare se echilibrează prin cea a unor contraioni individuali, fie sub formă de structuri neionizabile, reprezentînd lanțuri liniare, ramificate, în formă de scară, stratificate sau tridimensionale.

În stare solidă, fără adăugarea plastifianților majoritatea polimerilor anorganici reprezintă substanțe rigide, casante — urmare sau a legăturilor electrostatice manifestate în polielectroliți, sau prezenței macromoleculelor stratificate, ramificate, tridimensionale în combinațiile neionizabile.

Actualmente, se acordă deosebită atenție în paralel cu dezvoltarea chimiei macromoleculare a carbonului, studiului chimiei altor cîteva elemente dintre care se remarcă în primul rînd siliciul, borul, fosforul și mai recent germaniul și sulful.

Urmărirea acestui tip de macromolecule prin metode intrate în uzul chimiei macromoleculare a carbonului, are de învins o serie de dificultăți [6]. Astfel se simte nevoia extinderii, adaptării și perfectării metodelor fizice generale de cercetare a structurilor polimere organice, la cele anorganice. Se impun progrese importante în domeniul sintezei compușilor macromoleculari anorganici, care reprezintă de obicei o sumă de forme, caracterizate printr-o largă distribuție a maselor moleculare, aflate în echilibru relativ. Din acest motiv, obiectivul principal al chimiei macromoleculelor anorganice este conducerea sintezei în condițiile separării prin cristalizare sau distilare a fracțiunilor micromoleculare, de cele macromoleculare, însoțită însă de cele mai multe ori de regrupări structurale nedorite.

Se impune crearea unei teorii proprii domeniului chimiei macromoleculare anorganice, care să izvorască din particularitățile sale fundamentale. Astfel regrupările structurale, reacțiile de schimb între grupările specifice acestor macromolecule sînt fenomene obișnuite în acest domeniu și care stau la baza dificultății celei mai importante a sintezei macromoleculelor anorganice

Scanned with OKEN Scanner

— instaurarea echilibrului între structurile microciclice, catenare și reticulare.

Polimerii anorganici există atît în stare amorfă cît și cristalină. Cristalii macromoleculari anorganici se deosebesc de cei micromoleculari prin faptul că în ei se manifestă forțe determinate, suplimentare care le asigură organizarea în macromolecule liniare, bi- sau tridimensionale.

Cercetînd tipurile specifice de legături ce participă la asamblarea unităților structurale în polimerii anorganici se constată că lanțurile E_n, cu excepția celor hidrocarbonate (C_n), de cele mai multe ori nu prezintă interes, căci favorizează cu ușurință regrupări. Dacă ne referim la un exemplu concret: $P_3(CF_3)_5$ se transformă în $P_2(CF_3)_4$ și microcicluri $(CF_3P)_n$; analog se comportă și derivații de siliciu de forma $(R_2Si)_n$.

Pentru a conferi stabilitate crescută înlănțuirilor anorganice, se recurge de obicei la realizarea succesiunii a cel puțin două elemente, astfel alese, încît tipul de legătură format să fie mai rezistent, decît cel izocatenar, corespunzînd fiecăruia dintre cele două elemente considerate. Astfel în $B_3N_3H_6$ alternează legături $\pi N—B$ de stabilitate comparabilă cu a structurilor aromatice; dacă s-ar găsi condițiile învingerii dificultăților sterice, a tendinței de închidere a ciclurilor mici, într-un cuvînt a obținerii moleculelor de dimensiuni mari; la stabilizarea acestora s-ar asocia și efectul polar [7].

Efectele polare joacă de altfel un rol important în stabilizarea lanțurilor lungi siliconice sau fosfonitrilice de forma $[NPX_2]_n$, în care atomul de oxigen, formează cu siliciul legături de tip $2p3d$, iar azotul interacționează analog cu fosforul, rezultînd lanțuri cu atît mai stabile, cu cît electronegativitatea substituientului X este mai ridicată. Cele mai bune rezultate sînt de așteptat de la elemente ca siliciul, fosforul sau sulful, care conduc cu oxigenul sau azotul la legături suplimentare, asigurînd protecția atomilor voluminoși împotriva atacului nucleofil de tip SN_1. Acestora li se alătură elementele hexacoordinate de natura stibiului, staniului, telurului, căci la cifre de coordinare depășind valoarea 4, atomii manifestă capacitate de a genera legături transversale, de rezistență variabilă, care permit reglarea plasticității polimerului.

Pentru ca produsul să manifeste termostabilitate înaltă, e necesar ca modificarea structurii sale sub influența temperaturii, să respecte condiții stricte de compensare și anume: ruperea unei legături trebuie să fie obligatoriu însoțită de intensificarea alteia învecinate, transversale, de mai mică rezistență, sau de refacerea sa directă. Un astfel de mecanism reprezintă cauza principală a stabilității avansate a asbestului, lipsit în schimb de capacitate de plastifiere.

Polimerii anorganici rezultă în cîteva tipuri fundamentale, determinate de modul de încatenare a unităților structurale. Se cunosc astfel polimeri în care:

— unități structurale individuale se află dublu legate, sau se succed în formațiuni liniare de tip B sau AB_2;

— grupe prismatice dublu sau multiplu legate ce generează unități structurale de tip AB_3;

Scanned with OKEN Scanner

— grupe tetraedrice dublu sau multiplu legate în unități structurale AB_4, în sfîrșit,

— grupări octaedrice, formînd unități AB_6. Elementele grupei a șasea — oxigenul, sulful, seleniul, telurul îndeplinesc de obicei rolul de punți de legătură, între asemenea unități, sau în același scop pot servi grupe de tip $\diagup$NH, $\diagup$$CH_2$, $\diagup$CHR. S-a verificat existența oxizilor, sulfurilor, seleniurilor, telururilor, amidelor macromoleculare. Drept punți de legătură se mai cunosc halogenii mai ales cînd în catena de bază există elemente tranziționale. Se cunosc astfel structuri interesante de tip AuI, $CuCl_2$ sau anioni catenari complecși de forma $K_2[HgCl_4]$.

Numărul compușilor macromoleculari anorganici știuți astăzi este foarte mare. De asemenea se cunosc multiple utilizări practice ale acestora, putîndu-se cita pentru exemplificare materiale ca sticla, cimentul, diamantul, mica, etc. Marea însemnătate a polimerilor anorganici devine mai evidentă dacă se ține seama că scoarța terestră constă în principal din combinații polimerizate ale oxigenului, siliciului, aluminiului, fierului, etc., alcătuind aproximativ 77% din greutatea sa. Din figura 15 rezultă conținutul diferitelor elemente chimice alcătuind scoarța globului pămîntesc.

Chimia compușilor macromoleculari anorganici, prezintă comparativ cu cea a polimerilor organici o serie de particularități. Astfel dacă la macromoleculele organice primează structurile liniare homocatenare la cele anorganice sînt preponderente cele tridimensionale heterocatenare, homocatene

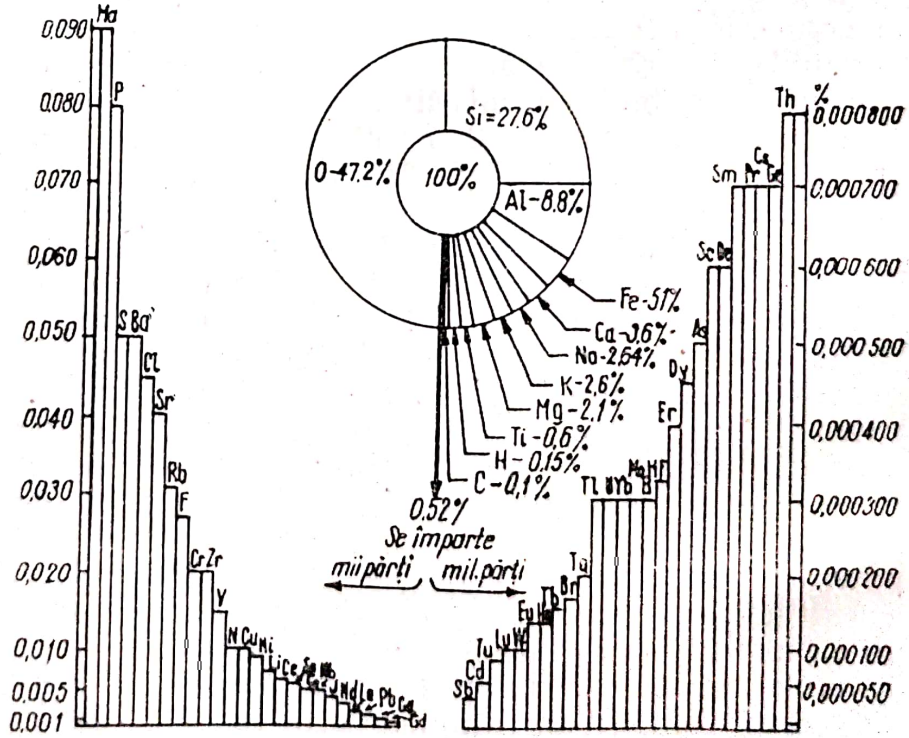


Fig. 15 Diagrama conținutului în elemente chimice din scoarța pămîntului [8]

Scanned with OKEN Scanner

Period	Grupa I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
1	(H)						H				He
2	Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
7	Fr	Ra	Ac**	(Th)	(Pa)	(U)	¢				

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Fig. 16 Elementele sistemului periodic, capabile să formeze polimeri homocatenari (cele haşurate) [9]

generînd doar un număr mic de elemente, dispuse în sistemul periodic în imediata vecinătate a carbonului (fig. 16).

Dacă în chimia organică se respectă în general drept principiu fundamental de formare a structurilor, tetravalenţa atomului de carbon, în chimia macromoleculară a celorlalte elemente participă atomi a căror valenţă variază teoretic între 2 şi 4, valenţa elementului imprimînd în acest caz tipul structural polimerului. Astfel sulful elementar sau seleniul formează doar catene liniare; fosforul sau alte elemente din grupa a V *b* fiind trivalente vor favoriza formarea reţelelor tridimensionale, dezordonate. De asemenea borul din grupa a III *b*. Spre deosebire de ele, carbonul tetravalent formează atît reţele tridimensionale puternic consolidate (diamantul) cît şi structuri stratificate (grafitul). Restul elementelor din grupa a IV se dispun exclusiv în reţele tridimensionale [9].

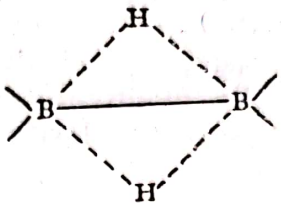
Deşi de la polimerii heterocatenari ar fi de aşteptat o varietate largă de tipuri structurale, datorită numărului mare de combinaţii posibile între elemente cu valenţe variabile, s-a dovedit totuşi că majoritatea lor conţin o unitate structurală formată din 2 atomi diferiţi dintre care, cel mai frecvent, unul este oxigenul bivalent şi celălalt azotul trivalent.

Cei mai mulţi dintre polimerii heterocatenari sînt anioni poli(oxiacizi) în care unitatea structurală constă din două tipuri de atomi primul — oxigenul bivalent, cel de al doilea variabil — fosfor, arsen, bor, siliciu, germaniu, staniu. Rezultă că structurile lor vor fi condiţionate de valenţa celui de al doilea atom. Polisulfonaţii sînt capabili să formeze doar lanţuri liniare spre deosebire de polifosfaţi, poliarseniaţi, boraţi care dau alături de catene liniare, structuri ramificate şi tridimensionale. Nu se cunosc polimeri stratificaţi din această categorie. Totalitatea acestor forme este însă caracteristică elementelor din grupa a IV *b*, evidenţiate cu claritate la polisilicaţii solizi.

Atunci cînd azotul participă la formarea catenelor polimere el se manifestă de fapt ca element bivalent, cea de a III-a valenţă utilizînd-o spre a forma duble legături cu un al treilea element, aşa cum se întîmplă în poli(clorura de fosfonitril) unde formează cu fosforul o legătură tip $p\pi-d\pi$. Există şi excepţii de la această comportare şi anume la polimerii pe bază de B—N cînd cea de a treia valenţă a azotului este consumată în scopul realizării legăturilor simple cu hidrogenul sau halogenii.

Scanned with OKEN Scanner

Sînt și cazuri, cînd unul dintre atomii constituienți ai lanțului este monovalent. Ca exemplu de acest tip sînt hidrurile de bor și aluminiu; caracterizate prin structuri deficitare electronic și ca atare legăturile unităților structurale nu aparțin tipului covalent obișnuit. În hidrurile de bor, orbitalii liberi ai acestui element se anulează prin formarea legăturilor cu hidrogenul de tipul:



În sfîrșit se cer menționate structurile polimerilor polinucleari cationici și a celor de coordinație, rezultînd așa cum se va vedea ulterior prin fixarea la atomul metalic a unor grupări electronodonoare denumite liganzi. Structura polimerilor astfel formați va depinde de numărul de coordinație al elementului metalic. Spre exemplu dacă elementul este dublu coordinat, va furniza catene liniare, ale căror capete trebuie să se dispună sub un unghi de 180°. Cînd unghiul are valori inferioare se manifestă o pronunțată tendință de ciclizare, ceea ce determină grade de polimerizare reduse. Atomii de metal coordinați tetraedric sînt capabili să formeze fie polimeri liniari și în acest caz numărul extremităților excedentare de coordinație va fi ocupat de liganzi, sau în absența lor vor rezulta polimeri complecși tridimensionali.

Spre deosebire de majoritatea compușilor macromoleculari organici, ale căror structuri tridimensionale sînt dezordonate, la polimerii anorganici există cristali stabili caracterizați printr-un înalt grad de ordonare pe cele trei direcții ale spațiului. Această diferență l-a condus pe R. J. Floory [10] la ideea că aceștia nu fac parte din clasa compușilor macromoleculari, fapt combătut actualmente prin argumentul că silicații cristalini se prezintă ca anioni macromoleculari și în stare topită, cînd se considera de obicei, că aceste agregate se descompun la micromolecule.

Diferența esențială între polimerii organici și anorganici rămîne însă tendința caracteristică a acestora din urmă de a forma structuri ciclice fie anulînd complet posibilitatea formării catenelor macromoleculare, sau manifestîndu-se alături de aceasta, în detrimentul gradului lor de polimerizare. De fapt și la unii compuși macromoleculari organici este prezentă capacitatea de ciclizare — de exemplu la sinteza poli(etilenoxidului) sau poli(formaldehidei) cînd se semnalează formarea dioxanului, respectiv trioxanului, dar în acest caz, spre deosebire de domeniul anorganic nu există dificultăți esențiale privind anihilarea condițiilor favorabile formării ciclurilor mici.

Din cele discutate, a rezultat că sistematizarea polimerilor anorganici, prevede fie combinații homo- sau heterocatenare, fie compuși liniari, bi- sau tridimensionali după cum se ia în considerare uniformitatea structurală a lanțului macromolecular sau modalitatea dispunerii spațiale a înlănțuirilor atomice caracteristice.

Scanned with OKEN Scanner

Alături de aceste criterii se mai menționează posibilitatea împărțirii polimerilor anorganici încă în două grupe: combinații monoagregate, conținînd polimerii ce există exclusiv în stare solidă, trecerea lor în stare lichidă prin topire sau dizolvare fiind însoțită de pierderea caracterului macromolecular, sau biagregate din care fac parte catenele polimere liniare ce păstrează caracterul macromolecular și în stare lichidă. Exemple tipice pentru primul caz sînt diamantul, carbura de siliciu, de bor, borul, grafitul și alți polimeri tridimensionali. Din cea de a doua categorie fac parte sulful elastic, poli(clorura de fosfonitril) și alți polimeri asemănători. Noile cercetări din domeniul cristalilor macromoleculari anorganici par însă să pună sub semn de întrebare această clasificare.

Scanned with OKEN Scanner

2.
CAPACITATEA ELEMENTELOR DE A FORMA POLIMERI ANORGANICI

Poziţia fiecărui element în sistemul periodic este legată de structura sa electronică, de masa atomică, deci de numărul de electroni şi protoni ce intră în constituţia sa. Aşa cum este bine ştiut electronii exteriori determină proprietăţile chimice ale elementului, valenţa, potenţialul său de ionizare şi deci capacitatea de a forma anumite combinaţii, de a participa la diferite reacţii chimice, inclusiv la cea de încatenare macromoleculară.

Să analizăm mai întîi corelaţia dintre poziţia fiecărui element în sistemul lui Mendeleev şi capacitatea sa de a genera polimeri homocatenari. Din acest punct de vedere totalitatea elementelor poate fi divizată în trei grupe: prima cuprinzînd metaloizii gazoşi precum şi gazele rare, reprezentînd substanţe cu masă moleculară mică; a doua include elementele capabile de a forma polimeri homocatenari, iar cea de a treia cuprinde metalele.

Se observă clar (fig. 16) că prima grupă conţine elementele dispuse în partea dreaptă a sistemului periodic, cele capabile de a participa la formarea polimerilor homocatenari ocupă poziţia centrală intermediară, iar metalele partea stîngă inferioară.

Existenţa unor anumite regularităţi în repartiţia elementelor chimice reiese mai clar dacă se examinează sistemul periodic în interpretarea lui Bohr (fig. 17).

Astfel se constată uşor că elementele capabile să se transforme în polimeri, se învecinează cu cele incapabile de aceasta pe de o parte şi cu metalele pe de altă parte. Tendinţa de încatenare cea mai pronunţată se manifestă la elemente ca bor, carbon, siliciu, fosfor, sulf, germaniu, arsen, selen, stibiu bismut şi telur, între care carbonul se distinge printr-o capacitate neobişnuită de a da lanţuri lungi. Spre a explica manifestarea diferenţiată a capacităţii de a se transforma în lanţuri homocatenare, a diferitelor elemente, s-a cercetat stabilitatea legăturilor interatomice corespunzătoare; valorile caracteristice sînt sistematizate în tabela 14.

Se observă clar că elementele capabile să se transforme în lanţuri homocatenare se caracterizează prin energii de legătură depăşind 37 kcal/mol. La valori inferioare acesteia nu se manifestă capacitatea de a forma polimeri homocatenari — cazul specific al oxigenului şi azotului. Pe măsura creşterii energiei de legătură, homocatenele se stabilizează, iar capacitatea lor de a forma înlănţuiri moleculare de dimensiuni mari, devine mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

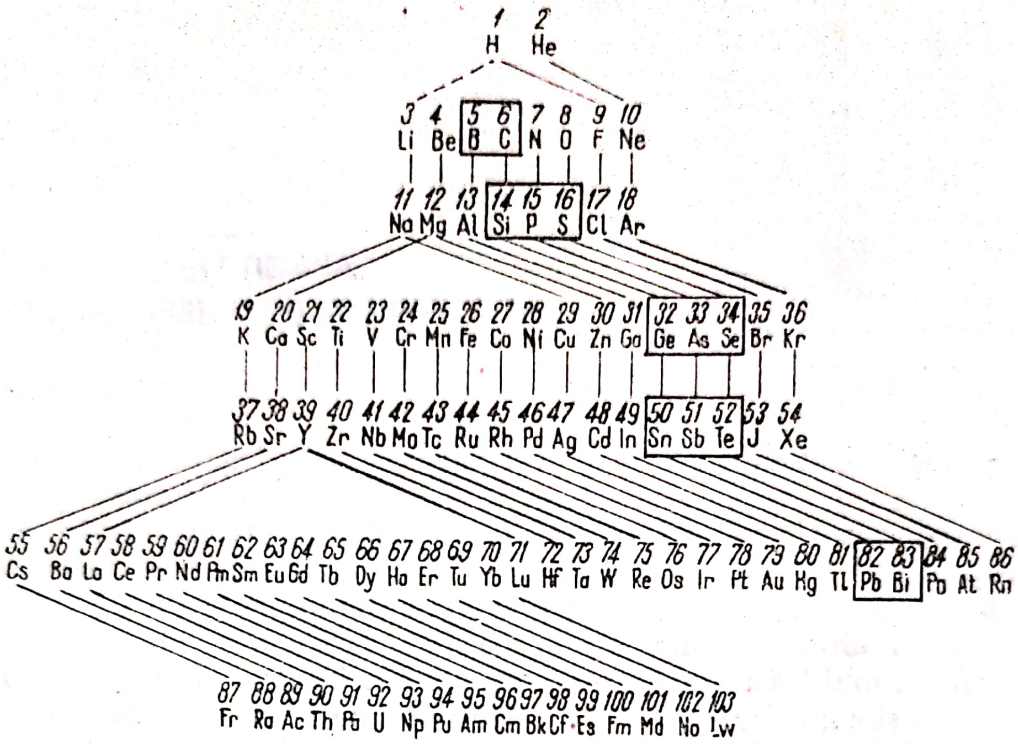


Fig. 17 Capacitatea elementelor de a forma polimeri homocatenari (cele încadrate) [8]

Tabela 1.4

Energia de legătură a polimerilor homocatenari

Legătura	Energia de legătură kcal/mol				Legătura	Energia de legătură kcal/mol		
	[11]	[12]	[13]	[14]		[11]	[12]	[13]
C—C	83,1	66,2	64	80	As—As	32,1	35	38
Si—Si	42,2	45	50	45	Sb—Sb	30,2	29	34
Ge—Ge	37,6	45	40	39,2	S—S	50,9	54	50
N—N	38,4	21	32	37	Se—Se	44,0	41	42
P—P	51,3	48	50	53	O—O	34	—	—

Această caracteristică devine maximă la carbon, caracterizat prin energia de legătură cea mai ridicată. Alături de acest considerent de primă însemnătate al valorii energiei de legătură se mai ia în seamă și influența puternică a împiedecărilor sterice asupra procesului de obținere a polimerilor. Astfel, polimerii înalți tridimensionali se topesc și se distrug la temperaturi mult mai ridicate, comparativ cu cei liniari, fapt explicabil prin aceea că la primul tip de compuși de impune distrugerea unor legături de valență principale, ce leagă transversal lanțurile macromoleculare, iar în cel de a doilea — al polimerilor liniari, trebuie învinse legături intermoleculare de valoare redusă.

Scanned with OKEN Scanner

Metalele a căror structură este intermediară între cea ionică şi atomică sînt astfel alcătuite, încît o parte din atomii constituenţi se prezintă sub formă cationică, existînd alături de atomi neutri şi electroni liberi. Deci o porţiune dintr-un metal va reprezenta o moleculă gigantică, fiind în acest sens extrem de asemănătoare cu polimerii tridimensionali de natura diamantului. Sub acest aspect, metalele în stare solidă pot fi privite ca substanţe macromoleculare ceea ce se şi manifestă în existenţa unor proprietăţi asemănătoare acestora.

Numărul elementelor capabile să formeze polimeri heterocatenari este mult mai mare decît al celor ce conduc la homocatene. În figura 18 sînt indicate elemente ce generează oxizi, sulfuri, azoturi, carburi, siliciuri, boruri polimere, etc. Numărul lor este suficient de mare, dar se constată o diferenţiere pronunţată între ele. Astfel elementele cu caracter electronegativ accentuat, de natura halogenilor, se transformă în oxizi, dotaţi cu înaltă capacitate de reacţie, ceea ce îi împiedică să existe în stare polimerizată. Metalele din prima grupă dau numai polimeri de coordinaţie şi doar elementele din grupele II—V, VII şi VIII prezintă capacitatea de a forma compuşi macromoleculari.

Din datele tabelei 15, conţinînd energiile de legătură specifice polimerilor heterocatenari, rezultă că acestea ating valori considerabile, depăşind uneori pe cele ale compuşilor homocatenari. De aceea în majoritatea cazurilor compuşii macromoleculari heterocatenari sînt substanţe stabile, solide, cu temperatură înaltă de topire.

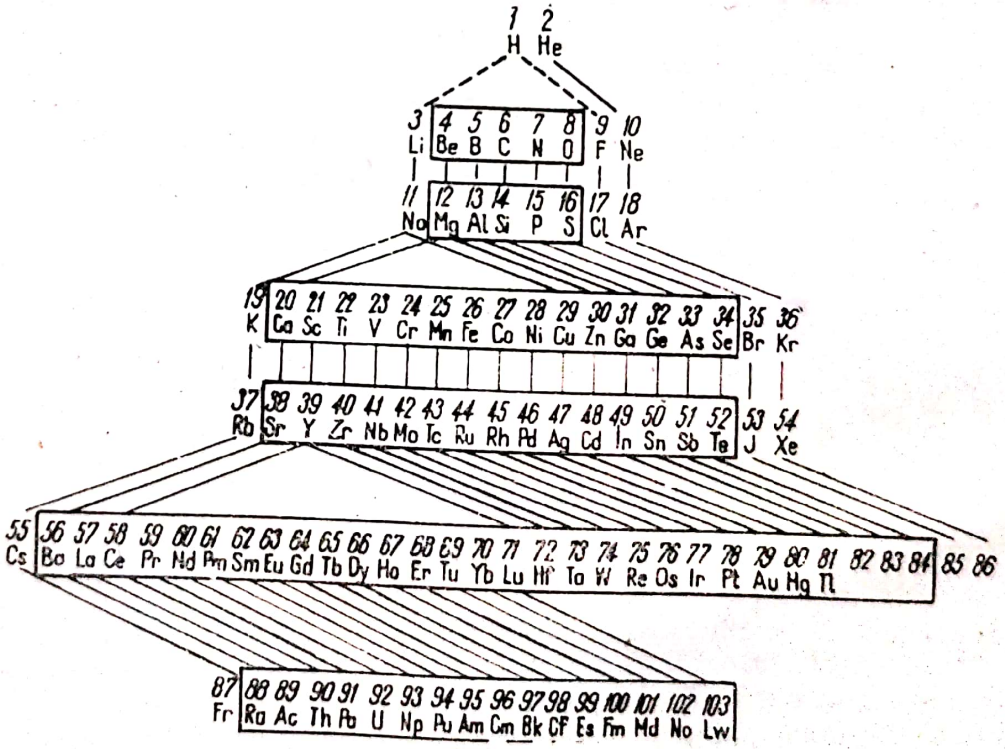


Fig. 18 Capacitatea elementelor de a forma polimeri heterocatenari [8]

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15

Energia de legătură a polimerilor heterocatenari

Legătura	Energia de legătură kcal/mol			Legătura	Energia de legătură kcal/mol		
	[11]	[12]	[14,15]		[11]	[12]	[14, 15]
Si—O	98,3	117	89,3	N—O	61	39	—
B—O	—	113	119,3	Si—S	60,9	70	60,9
As—O	—	73	64,5	C—S	54,3	59	61,5
P—O	—	80	81,7	B—N	—	82	104,3
Sb—O	—	71	—	C—N	—	82	104,3
C—O	70	77,1	79,0	Al—C	—	—	61,6

În cadrul polimerilor heterocatenari, grupa combinațiilor complexe, în care unitățile structurale se reunesc prin legături coordinative, ocupă un loc de sine stătător. La formarea lor colaborează diverse metale ce devin centre de fixare a diferiților liganzi organici sau anorganici. Aspectele teoretice ale chimiei combinațiilor macromoleculare coordinative sînt încă puțin elucidate deși numărul polimerilor sintetizați pe această bază este suficient de ridicat.

Scanned with OKEN Scanner

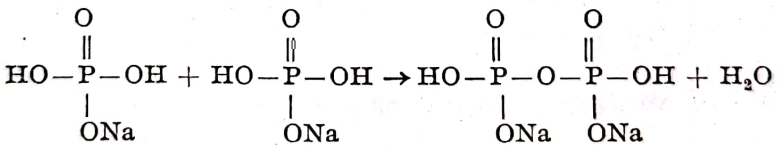
3.
METODE GENERALE DE SINTEZĂ A COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ANORGANICI

Sinteza compușilor macromoleculari anorganici se bazează pe cele două procese fundamentale ale chimiei macromoleculare — polimerizarea și policondensarea. Întrucît mai numeroși sînt polimerii preparați pe a doua cale, în succinta expunere privind metodele de obținere a polimerilor anorganici, se va porni de la reacția de policondensare, redată prin cîteva variante principale.

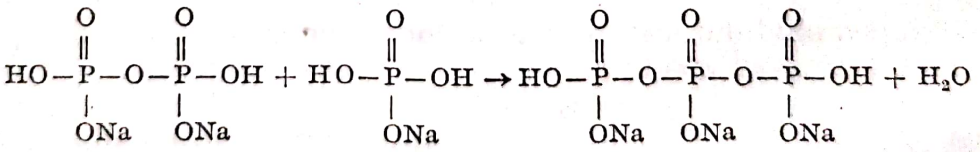
3.1. PROCESELE DE CONDENSARE LA TEMPERATURI ÎNALTE

La baza acestui proces stau două tipuri de interacțiuni fundamentale — condensarea și reacțiile în fază solidă.

Reacția de condensare se realizează supunînd acțiunii temperaturilor înalte specii moleculare identice sau diferite și este însoțită desigur de eliminarea moleculelor mici. Deshidratarea fosfatului monosodic este un exemplu de reacție între molecule de același fel:



[3—1]



[3—2]

Teoretic, prin eliminarea moleculelor mici, de apă, reacția poate fi continuată pînă la obținerea lanțurilor de poli(fosfat de sodiu) infinit de lungi. Practic dimensiunile acestora se reglează prin factori fizici sau chimici.

Obținerea poli(clorurilor de fosfonitril) cu grade mici de polimerizare este un exemplu de reacție de condensare decurgînd între specii moleculare

Scanned with OKEN Scanner

diferite. Ea se desfășoară între pentaclorura de fosfor și clorura de amoniu, în stare solidă, la temperatura de 145° [16]:

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow PNCl_2 + 4HCl \qquad [3-3]$$

J. E. Proctor [17], consideră că reacția este mai complicată, prima sa etapă putînd fi exprimată prin:

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow NH_4PCl_6 \qquad [3-4]$$

Produsul este instabil, se decompune prin eliminări succesive de HCl transformîndu-se într-un nou intermediar: $NH{=}PCl_3$, condensarea fiind posibilă pe trei căi:

$$NH{=}PCl_3 + (x-1)NH{=}PCl_3 \rightarrow (PNCl_2)_x + xHCl \qquad [3-5]$$

$$NH{=}PCl_3 + PCl_5 \rightarrow PCl_4N = PCl_3 \qquad [3-6]$$

$$PCl_4N{=}PCl_3 + (x-1)PCl_4N{=}PCl_3 \rightarrow PCl_4(PNCl_2)_xCl + xPCl_5 \qquad [3-7]$$

$$PCl_4N{=}PCl_3 + (x-1)NH{=}PCl_3 \rightarrow PCl_4(PNCl_2)_xCl + xHCl \qquad [3-8]$$

Se constată că pe calea [3—5] produsul final este un polimer de forma $(PNCl_2)_x$, iar în celalalte două cazuri [3—6] și [3—8] rezultă $PCl_4(PNCl_2)_xCl$. Ambele forme au putut fi izolate în condiții specifice de lucru.

Se pot da numeroase exemple de reacții decurgînd în stare solidă, caracteristice fiind cele dintre oxizii alcalini și alcalinoteroși cu SiO_2, B_2O_3 sau Al_2O_3. Ele se desfășoară de asemenea la temperaturi ridicate. Formarea metasilicatului de calciu poate fi reprezentată prin:

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 \qquad [3-9]$$

Metasilicatul rezultă prin încălzirea la 700—1200°, în cuptoare cu cocs, a $CaCO_3$ cu bioxid de siliciu, în raporturi echimoleculare, ca produs secundar de reacție rezultînd bioxidul de carbon.

Structura polimerilor obținuți este condiționată hotărîtor de raportul dintre partenerii de reacție. Astfel se cunoaște că oxizii nemetalici de forma P_2O_5, SiO_2, B_2O_3 și Al_2O_3 prezintă structuri tridimensionale. Dacă reținem primul exemplu rețeaua sa va fi alcătuită din legături P—O—P. Acțiunea oxidului metalic asupra rețelei, constă în:

$$-P-O-P- + M_2O \rightarrow -P-O^-M^+ + M^+O^-P- \qquad [3-10]$$

Deci acțiunea oxidului metalic va produce ruperea succesivă a legăturilor P—O—P din rețeaua oxidului nemetalic, transformîndu-l în acest mod, treptat în fragmente de rețea tridimensională, de polimer bidimensional, ramificat și liniar al cărui grad de polimerizare se va reduce continuu pînă la distrugerea totală a polimerului, care în ultimă instanță se transformă în ioni PO_4^{3-} cantitativ echivalenți cu M^+.

Atît condensarea, cît și reacțiile în stare solidă se pot realiza prin metodele deshidratării, sinterizării, hidrotermică și de cristalizare-topire.

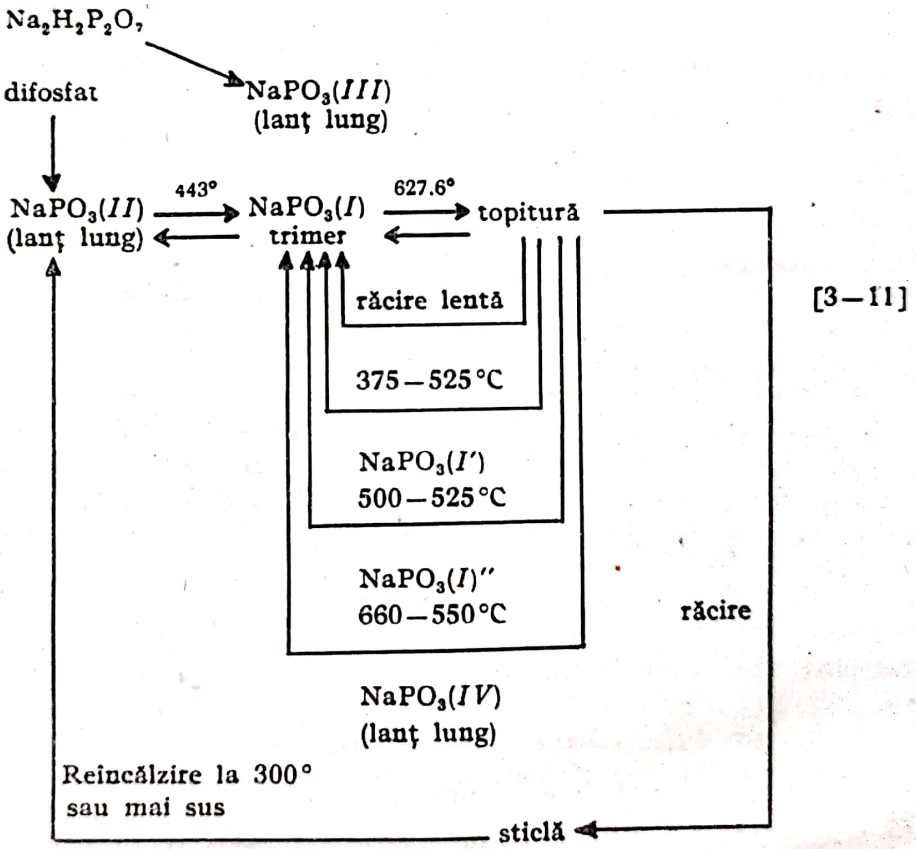
Reținem în continuare pentru concretizarea fiecăreia dintre metodele enumerate cîteva exemple mai reprezentative.

Scanned with OKEN Scanner

3.1.1. Condensarea prin deshidratare

Metodele de condensare prin procedeul deshidratării se bazează pe anhidrizarea sărurilor acizilor şi au fost utilizate în principal pentru prepararea polifosfaţilor şi ulterior extinse la polimerii arsenici, fosfoarsenici şi silicaţi.

Un exemplu tipic este cel al preparării $NaPO_3$, capabil să existe în patru forme distincte (*I-IV*). $NaPO_3(I)$ este un trimetafosfat ciclic $Na_3P_3O_9$, cristalin, cu solubilitate extrem de mare în apă. Formele (*II*) şi (*III*) există respectiv la temperaturi înalte şi joase, sînt insolubile în apă şi se cunosc sub denumirea de sarea lui M o d d r e l e. $NaPO_3(IV)$ — sarea lui K u r r o l prezintă solubilitate redusă şi are structură fibroasă asemănătoare asbestului. Formele (*II-IV*) se pot obţine sub formă de lanţuri lungi prin deshidratarea NaH_2PO_4 sau hidroxizilor corespunzători, trecînd prin faza de pirofosfat care ulterior suferă transformările sintetizate mai jos:



E. T h i l o şi H. Z. G r u n z e [18] arată că factorii principali care dirijează aceste transformări sînt: existenţa vaporilor de apă în mediu, dimensiunea cationului şi valenţa sa precum şi excesul de acid fosforic.

Pe aceeaşi cale se pot obţine şi polimerii de arsen (tabela 16), fosfoarsen [19,20] sau siliciu [21,22].

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16

Deshidratarea ortoarseniatului monosodic comparativ cu a ortofosfatului monosodic [9]

$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	$NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$
↓ 34 °C	↓ 50 °C
NaH_2PO_4	NaH_2AsO_4
↓ 160 °C	↓ 90 °C
$Na_2H_2P_2O_7$	$Na_2H_2As_2O_7$
↓ 250 °C	↓ 135 °C
$(NaPO_3)_3$	$NaH_2As_3O_{10}$
↓ 625 °C	↓ 230 °C
topitură	$(NaAsO_3)_3$
	↓ 615°C
	topitură

3.1.2. Condensarea prin sinterizare

Această condensare implică reacţii în fază solidă, la temperaturi înalte şi stă la baza sintezei polisilicaţilor, poliboraţilor şi polialuminaţilor.

În scopul obţinerii polisilicaţilor reacţiile se realizează prin amestecarea bioxidului de siliciu cu oxizi, carbonaţi sau hidroxizi ai metalelor alcaline, sau alcalino-teroase şi încălzire la 700-1500 °C. Reacţia totală este:

$$M_2O + SiO_2 \rightarrow M_2SiO_3 \qquad [3-12]$$

unde M^+ — cationul metalului alcalin,

$$MO + SiO_2 \rightarrow MSiO_3 \qquad [3-13]$$

M^{2+} — cation al unui metal alcalino-pămîntos.

În aceste sinteze trebuie să se ţină seama că SiO_2 se poate prezenta în mai multe forme cristaline, iar condiţiile de reacţie trebuie să se aleagă în conformitate cu forma utilizată:

$$\begin{array}{ccccccc} \beta\text{-cuarţ} & \xrightarrow{870^\circ} & \beta\text{-tridimit} & \xrightarrow{1470^\circ} & \beta\text{-cristobalit} & \xrightarrow{1710^\circ} & \text{lichid} \\ 573\,^\circ C & \longleftarrow & 120-160^\circ & \longleftarrow & 200-275^\circ & \longleftarrow & \\ \Updownarrow & & \Updownarrow & & \Updownarrow & & \\ \alpha\text{-cuarţ} & & \alpha\text{-tridimit} & & \alpha\text{-cristobalit} & & \end{array} \qquad [3-14]$$

Obținerea polisilicaților din sisteme conținînd Li_2CO_3, K_2CO_3 și β-cuarț a fost cercetată de către A. G. Repa [23]. El arată că sinteza decurge prin eliminarea ca produs secundar a bioxidului de carbon și este hotărîtă în principal de raportul Na_2O/SiO_2, așa cum rezultă din tabela 17 în care sînt trecute și temperaturile la care are loc formarea polisilicatului comparativ cu cele termodinamic calculate.

Tabela 17

Reacții de bază la formarea silicaților prin sinterizare [9]

Reacția	Temperatura calculată °C	Temperatura experimentală °C
$2Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_4SiO_4 + 2CO_2$	598	—
$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$	300	320
$Na_2CO_3 + 2SiO_2 \rightarrow Na_2Si_2O_5 + CO_2$	187	320

Pe același principiu se obțin poligermanați plecînd de la oxizii elementului (GeO_2) prezentînd structură tridimensională infinită asemănătoare SiO_2 [24], poliborați [25], polialuminați [26].

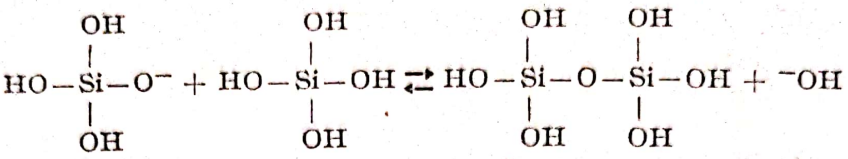
3.1.3. Condensarea prin metoda hidrotermică

Principiul acestei sinteze este încălzirea soluțiilor apoase ale reactanților în autoclave sub presiune. Spre deosebire de procedeul anterior, de sinterizare, care implică sisteme binare în acesta se utilizează amestecuri ternare. Cîteva concluzii interesante cu privire la transformarea sistemului H_2O—Na_2O—SiO_2 au fost obținute de către I. Fridman [27].

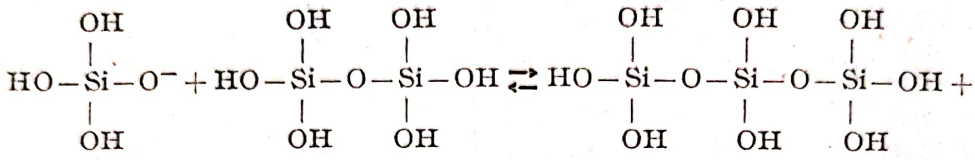
Sinteza s-a condus între soluția diluată a unei halogenuri alcaline (NaF) și sticla de silice transparentă, ca sursă de siliciu, la temperatura de 400 °C. În timpul procesului sticla se devitrifiază și se transformă parțial în α-cuarț. Soluția finală, rămasă în autoclavă conține ionii halogenurii utilizate, alături de un material amorf. Prin evaporarea soluției, eliberarea ionilor halogenați și deshidratarea reziduului rezultă un material amorf și cuarț atunci cînd aceste operații se conduc la temperaturi inferioare celei de tranziție a cuarțului în cristobalit, sau dacă temperaturile sînt superioare, se obține cristobalit și material amorf. Sinteza hidrotermică este sensibil influențată de *p*H-ul mediului, formarea α-cristobalitului și α-cuarțului fiind condiționată de prezența ionilor de hidroxil în soluție. Conducînd depolimerizarea sticlei la *p*H mai mare decît 7 rezultă ioni $H_3SiO_4^-$, iar la *p*H = 10-12 $H_2SiO_4^{2-}$ care asigură respectiv transformarea la α-cristobalit sau α-cuarț. Pe baza acestei constatări a fost posibilă formularea mecanismului sintezei hidrotermice, în baza căreia α-cuarțul ar rezulta prin auto-

Scanned with OKEN Scanner

polimerizarea ionului $H_2SiO_4^{2-}$, sau a formei sale hidratate $Si(OH)_6^{2-}$, iar α-cristobalitul prin copolimerizarea $H_3SiO_4^-$ cu molecule de acid monosilicic nedisociat, la un pH=7—9:



[3—15]



[3—16]

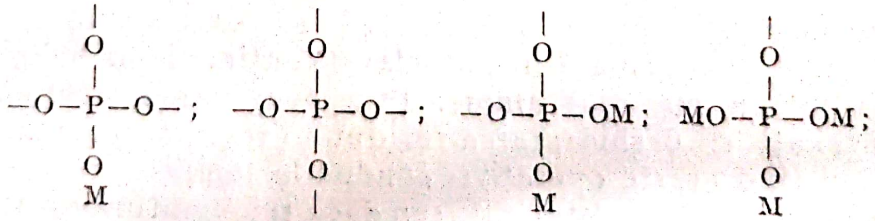
Un mecanism similar a fost propus de către K. D. Aschley și W. B. Ionnes pentru polimerizarea acidului silicic la temperatura de 25° [28].

E. R. Schaw și colab. sintetizează pe cale hidrotermică poligermanați de forma $Na_3HGe_7O_{16}\cdot 4H_2O$ și $Na_2Ge_4O_9$ [29]. În același mod este posibilă formarea hidraluminaților și boraților.

3.1.4. Condensarea prin topire-cristalizare

Un model este obținerea $NaPO_3$(*IV*) din topitura fosfatului de sodiu la temperaturi mai mari de 627,6°C, supusă procesului de recristalizare.

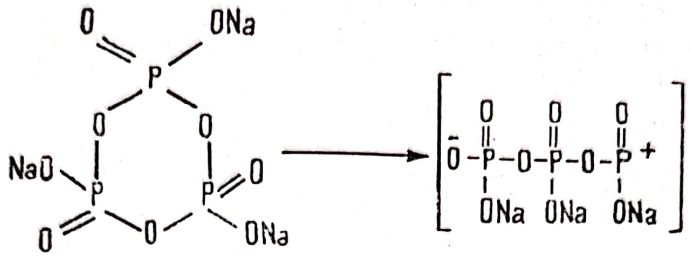
Topiturile fosfaților pot fi considerate ca sisteme în care continuu se rup și se refac legături de tip P-O-P, favorizînd apariția unei varietăți de unități structurale ca:



unitate de mijloc de forma MPO_3 | unități ramificate $PO_{2,5}$ | unități terminale $M_4P_2O_{7,5}$ | unități orto M_3PO_4

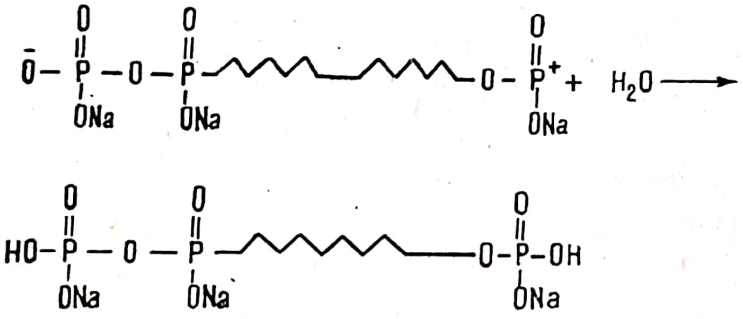
Proporția dintre ele depinde de raportul M_2O/P_2O_5. Cînd acesta este subunitar predomină unități de mijloc, ramificate și terminale, iar cînd este 1 există unități de mijloc și finale; distribuția lor fiind de asemenea determinată de temperatură și presiunea vaporilor de apă.

A. Winkler şi E. Thilo sugerează o structură ciclică pentru metafosfatul de sodiu $(NaPO_3)_3$ capabilă să se desfacă în lanţuri liniare, apte de polimerizare:



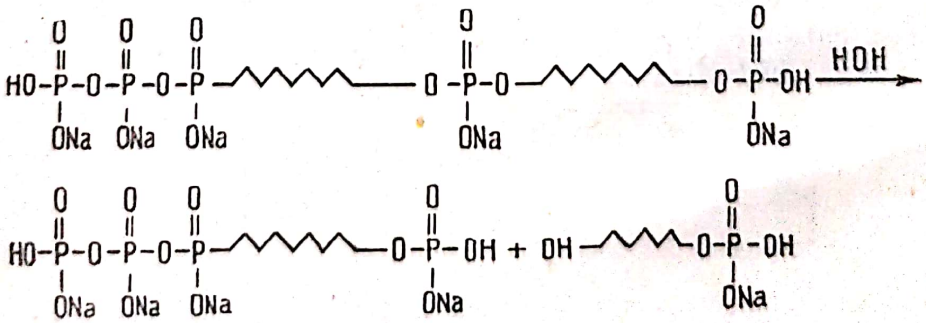
[3—17]

Întreruperea poate avea loc prin interacţiuni cu ionii rezultaţi prin ionizarea apei:



[3—18]

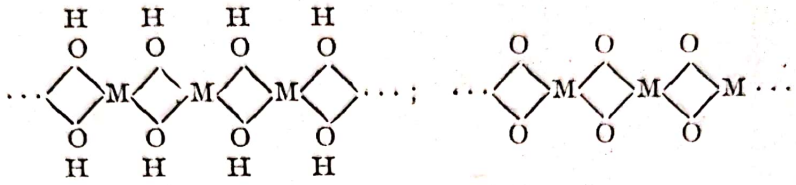
Pe de altă parte vaporii de apă pot iniţia o reacţie de hidroliză, care să contureze creşterea lanţurilor la dimensiuni mari:



[3—19]

3.2. AGREGAREA CATIONICĂ ÎN SOLUŢIE

Procesul de dizolvare a sărurilor metalelor, mai ales în apă, dar şi în alţi dizolvanţi, este însoţit în anumite condiţii de agregarea cationică, care conduce la formarea complecşilor polinucleari reuniţi prin punţi hidroxo (*I*) sau oxo (*II*):



(*I*) (*II*)

Deşi complecşii formaţi conţin doar grupe capabile să interacţioneze, există totuşi posibilitatea apariţiei mai multor centre de legare, numeric determinate de numărul de coordinaţie al metalului.

Procesul de agregare cationică decurge în esenţă în modul următor: sarea metalică reprezentată prin formula generală $M_a^{+y}X_b^{-z}cH_2O$ (M — — cationul metalic, X — anionul, + y şi —z încărcările corespunzătoare, a şi b — numărul de anioni şi cationi asociaţi la dizolvare în apă formează:

$$M_a^{+y}X_b^{-z}\cdot cH_2O \rightleftarrows a[M(H_2O)_d]^{+y}(aq) + bX^{-z}(aq) \qquad [3-20]$$

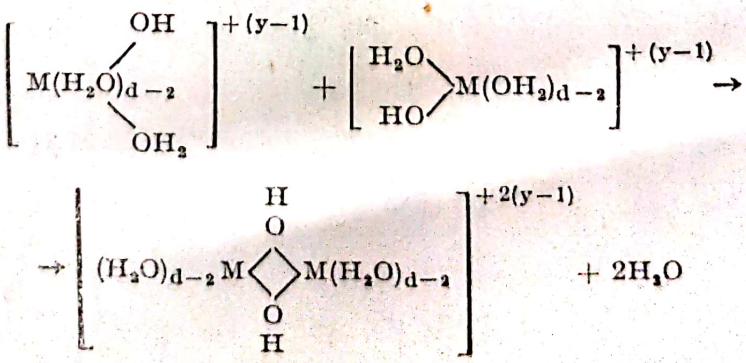
se produce astfel solvatarea metalului M^{+y} prin asocierea cu d molecule de apă. Ionul complex „solvatat" prin reacţie cu apa dă:

$$[M(H_2O)_d]^{+y} + H_2O \rightleftarrows [M(H_2O)_{d-1}(OH)]^{+(y-1)} + H_3O^+ \qquad [3-21]$$

În această fază cationul solvatat transferă un proton, transformînd apa într-un ion de hidroniu, proces ce continuă pînă cînd întreaga cantitate de apă coordinată la metal suferă pierderea protonului:

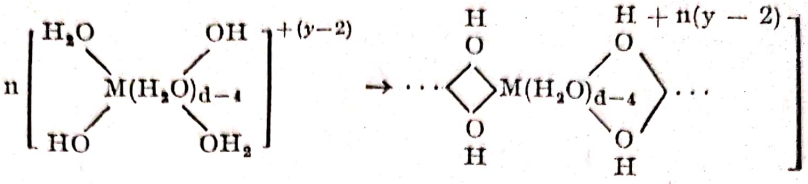
$$[M(H_2O)_{d-1}(OH)]^{+(y-1)} + H_2O \rightleftarrows [M(OH)_d]^{+(y-d)} + (d-1)H_3O^+ \qquad [3-22]$$

Agregarea cationică are loc prin interacţiunea a două sau mai multe molecule parţial hidrolizate:



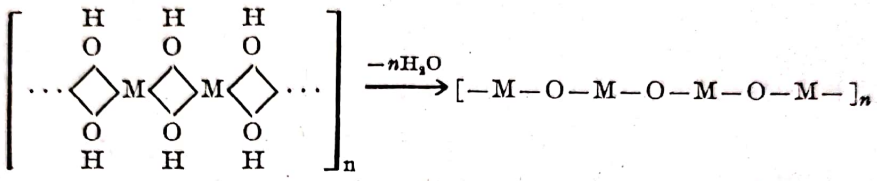
$$[3-23]$$

unităţi dinucleare legate hidroxo, cresc ulterior transformîndu-se într-un complex polinuclear:



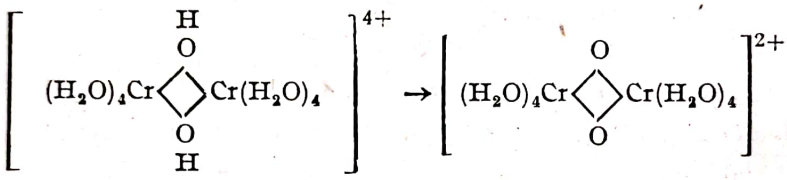
[3—24]

Solurile de hidroxid de aluminiu, beriliu, thoriu, titan, zirconiu, crom conţin astfel de specii polinucleare unite prin punţi dionice (dihidroxo), care ulterior, în condiţii specifice se modifică fie în sensul pierderii moleculelor de apă între punţi vecine, formînd punţi M-O-M:



[3—25]

fie a protonilor [30]:



[3—26]

În tabela 18, se prezintă cationi capabili de agregare ionică, clasificaţi în funcţie de starea de oxidare. Dintre aceştia Ce^{IV}, Fe^{III}, V^{III} se transformă doar în dimeri, Be^{III} generează trimeri, iar B^{III} specii cu grade de polimerizare 5,6, atunci cînd se lucrează la pH mare.

Tabela 18

Cationi metalici favorizînd procese de agregare ionică [9]

Starea de oxidare	Ioni metalici
I	Ni, Hg, Co, Be, Cu, Sn, Pb
III	In, Ga, Sc, La, Co, Rh, Fe, Bi,
IV	Zr, Hg, Th, U, Pu, Ru, Nb, Ti, V (ca în VO^{2+}), Ce
V	Pa, Pu, (ca în PuO_2^+), Np (ca în NpO_2^+)
VI	U (ca în UO_2^{2+}), Np (ca în NpO_2^{2+}), Pu (ca în PuO_2^{2+})

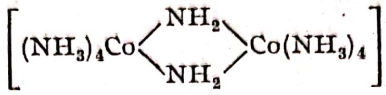
Reţinem în continuare cîteva exemple de agregare cationică decurgînd în solvenţi neapoşi (amoniac lichid, alcooli anhidri):

Scanned with OKEN Scanner

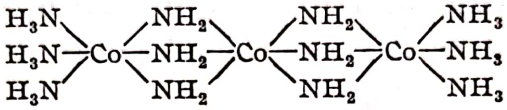
Ionizarea amoniacului lichid poate fi cuprinsă în reacția:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \qquad [3-27]$$

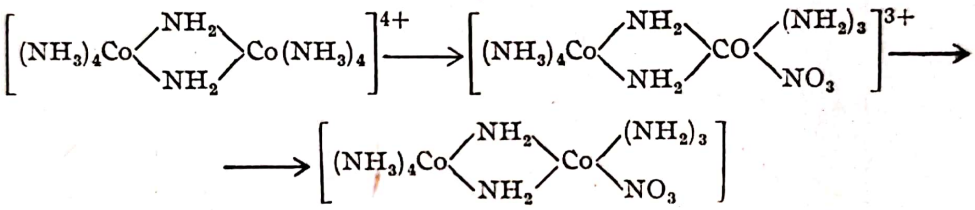
ionii NH_2^-, acționează similar hidroxililor apei. Prin reacții analoge cu cobaltul pot rezulta complecși de forma:



instabili, care prin pierderea a patru molecule de amoniac, precipită sub formă macromoleculară.

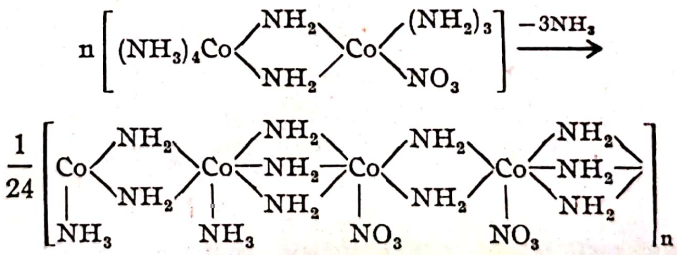


Adăugînd azotatului hexaminic al cobaltului trivalent, cantități adecvate de KNH_2, rezultă polimeri după mecanismul [31]:



[3—28]

Produsul reacției [3—28] este un intermediar instabil, ce elimină NH_3 transformîndu-se într-un compus macromolecular cu compoziția: $Co_2(NH_2)_5(NH_3)(NO_3)$:

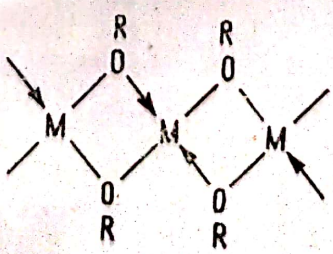


[3—29]

Lucrînd cu alcooli anhidri, ionizarea are drept rezultat:

$$ROH + ROH \rightleftarrows RO^- + ROH_2^+ \qquad [3-30]$$

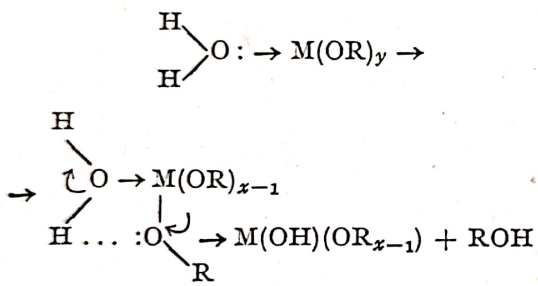
În acest caz se formează specii polinucleare, conținînd punți RO, de forma:



Cercetările în acest domeniu au fost dezvoltate de D. C. Bradley care a preparat alcoxizi de titan, hafniu, ceriu, niobiu, tantal, fier, uraniu și plutoniu.

În sfîrșit, agregarea cationică favorizează apariția polimerilor, conținînd punți de legătură mixte: oxid metal-alcoxidice, oxometal — hidroxoamidice sau metal — alcoxiamidice.

Prima categorie corespunde formulei generale $MO_x(OR)_y$, reprezintă polimeri extrem de sensibili la acțiunea apei, care reticulează ușor, trecînd în forme caracteristice prin legătura M-O-M. Mecanismul obținerii lor a fost discutat de către D.C. Bradley [31]:



$$M(OH)(OR)_{x-1}M(OR)_x \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows (RO)_{x-1}MOM(OR)_{x-1} + ROH \quad [3-31]$$

$$2M(OH)(OR)_{x-1} \rightarrow$$

$$\rightarrow (RO)_{x-1}MOM(OR)_{x-1} + H_2O$$

Un proton din molecula apei interacționează cu oxigenul grupei alcoxi formînd o legătură de hidrogen, un rearanjament electronic asigură eliminarea unei molecule de alcool, iar hidroximetalalcoxidul format, reacționează mai departe în sensul eliminării moleculelor mici și conduce la obținerea polimerului.

În figurile 19-22 se redau schemele structurale ale cîtorva compuși macromoleculari astfel obținuți.

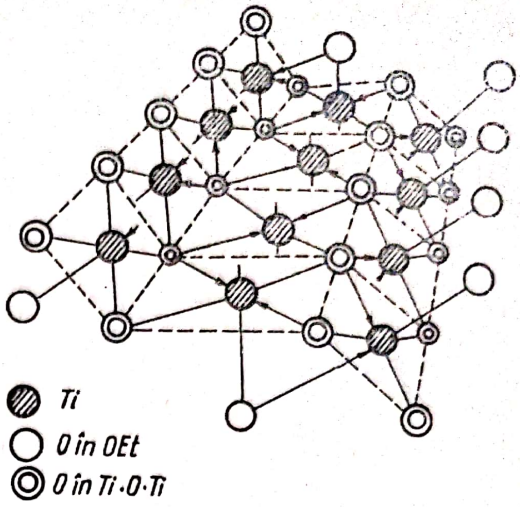


Fig. 19 Structura polimerului $Ti_{3(x+1)}O_{4x}(OEt)_{4(x+3)}$ [9]

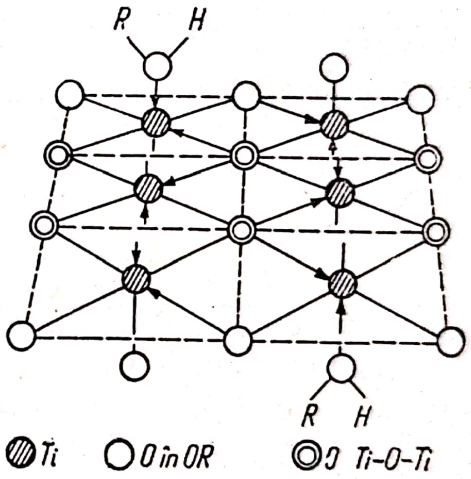


Fig. 20 Structura $Ti_6O_6(OR)_{12}(ROH)_6$ [9]

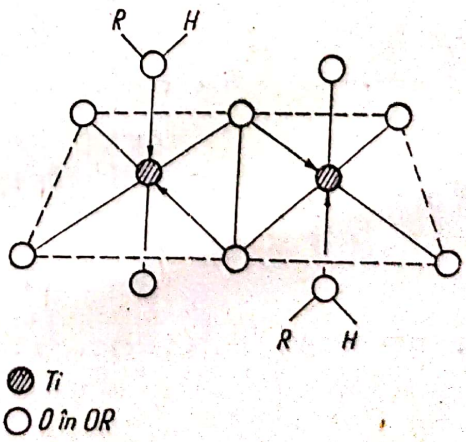


Fig. 21 Structura $Ti_2(OR)_8 \cdot 2ROH$ [9]

Scanned with OKEN Scanner

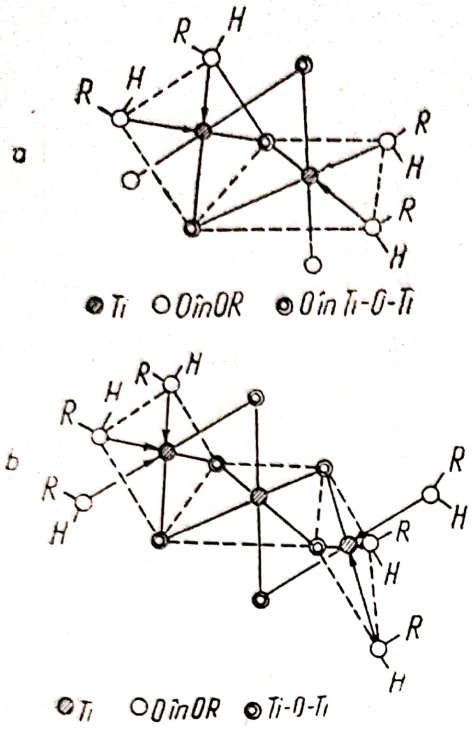
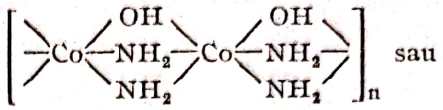
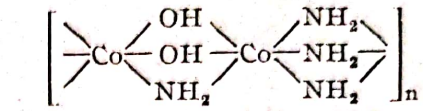


Fig. 22 *a* — Structura $Ti_2(O_3(OR)_2 \cdot (ROH)_4$; *b* — $Ti_3O_6(ROH)_6$ [9]

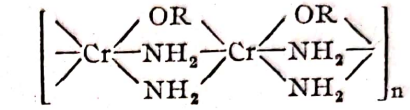
Produse cu punți mixte hidroxilice și aminice s-au realizat în cazul cobaltului, spre exemplu [32]:



sau



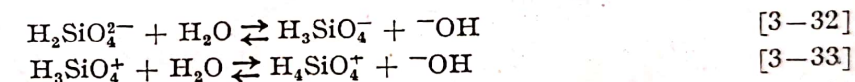
sau metal — alcoxiamidice [33]:



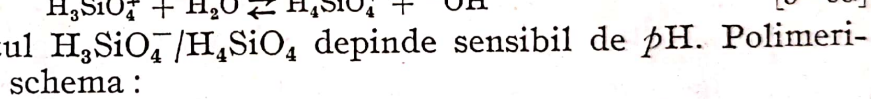
3.3. AGREGAREA ANIONICĂ ÎN SOLUȚIE

Agregarea anionică permite sinteza polisilicaților, poligermanaților, polistanaților, poliboraților. Vom face cîteva scurte considerații privind polimerizarea acidului silicic pe această cale.

Se pleacă de obicei de la metasilicați de sodiu, care în soluție disociază:

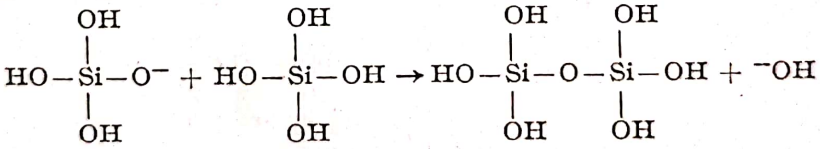


[3—32]



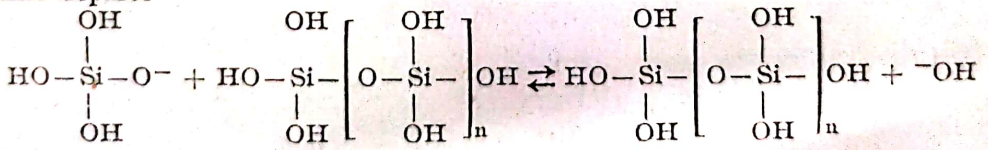
[3—33]

S-a găsit că raportul $H_3SiO_4^-/H_4SiO_4$ depinde sensibil de *p*H. Polimerizarea decurge după schema:



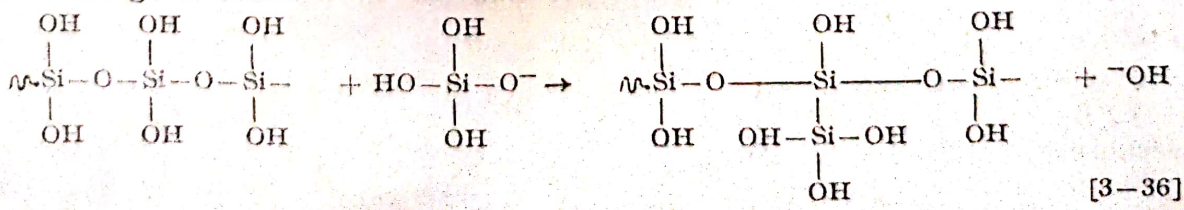
[3—34]

sau mai departe



[3—35]

În timpul polimerizării pot apare și structuri ramificate sau chiar tridimensionale, marcate de formarea gelului, particulele rezultate în acest caz atingînd dimensiuni de 200 Å:



[3—36]

Scanned with OKEN Scanner

3.4. POLIMERIZAREA

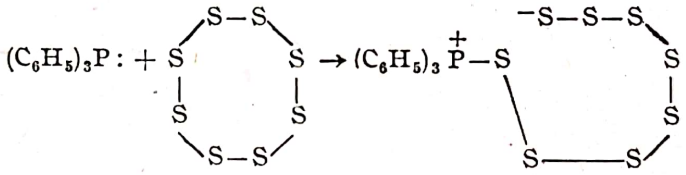
Polimerizarea stă la baza obţinerii compuşilor macromoleculari ai sulfului, seleniului şi halogenurilor fosfonitrilice.

Se cunoaşte că sulful în stare solidă se prezintă în patru forme alotropice: S_λ, S_μ, S_π, S_ρ care se păstrează şi în stare lichidă. S_λ poate fi privit ca o structură provenind din împachetarea ciclurilor de 8 termeni, iar ρ a celor de 6 termeni.

Primele două forme există în sulful topit la temperaturi de 160 °C, în timp ce la valori superioare acesteia trece în S_μ şi S_ρ. Sulful μ apare la temperaturi depăşind 159° şi se prezintă sub formă de lanţuri macromoleculare.

G. Gee şi A. V. Tobolsky [34,35] privesc sulful lichid ca un amestec de cicluri S_8 şi biradicali macromoleculari S_x; de altfel caracterul radicalic al polimerizării termice a sulfului este evidenţiat şi de D. M. Gardner şi G. K. Fraenkel [36].

Polimerizarea catalitică a acestui element decurge prin desfacerea ciclurilor de 8 termeni şi încatenarea lor în lanţuri macromoleculare. Se cunosc încercări de a polimeriza sulful ortorombic la temperatura camerei. Astfel, utilizînd drept catalizatori triarilfosfinele şi lucrînd în benzen P.D. Barlett şi colab. conduc polimerizarea S_8, atribuind un mecanism ionic acestei reacţii, ce constă în atacul nucleofil al triarilfosfinei asupra ciclului monomer [37]:



[3—37]

Unii compuşi ai sulfului se pot manifesta ca lanţuri lungi $X—S_n—X$, în care X poate fi un metal alcalin, hidrogen, halogen, o grupă organică sau sulfonică.

Polisulfurile se prezintă de obicei ca lanţuri scurte terminate cu metale alcaline, hidrogen sau grupări organice. Printre cele mai importante combinaţii ale sulfului de acest gen, se menţionează cianosulfanii, obţinuţi prin reacţia:

$$S_nX_2 + Hg(SCN)_2 \rightarrow S_{n-2}(CN)_2 + HgX_2, \text{ unde } X = Cl, Br. \qquad [3-38]$$

sau acizii poli(sulfan monosulfonici), rezultînd prin tratarea sulfanului cu SO_3, la temperaturi joase, în mediu eteric [38,39]:

$$H-S_x-H + SO_3 \rightarrow H-S_x-SO_3H \qquad [3-39]$$

Ca şi sulful, clorura fosfonitrilică poate polimeriza pe cale termică şi catalitică, utilizînd de obicei ca material de plecare trimerul său $(PNCl_2)_3$.

Polimerizarea termică în masă şi în soluţie a $(PNCl_2)_3$ a fost studiată de un număr de cercetători încă din anul 1950, dar în lucrările lor nu s-au indicat mecanisme de reacţie [40—42].

Alt grup de cercetători [43,44] reuşesc să promoveze catalitic polimerizarea $(PNCl_2)_3$ la temperaturi sub 200° utilizînd drept catalizator o gamă largă de substanţe, atît din domeniul anorganic — zinc, platină, oxizi (V_2O_5, WO_3), cît şi organic — acid benzoic, eter, alcool etilic.

Scanned with OKEN Scanner

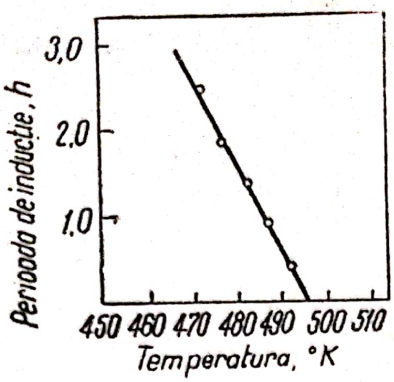


Fig. 23 Dependența duratei perioadei de inducție, de temperatură în polimerizarea catalitică a $(PNCl_2)_3$ [9]

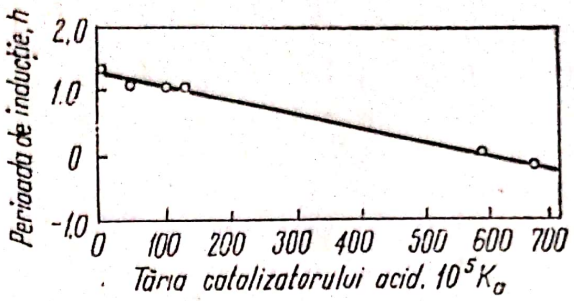
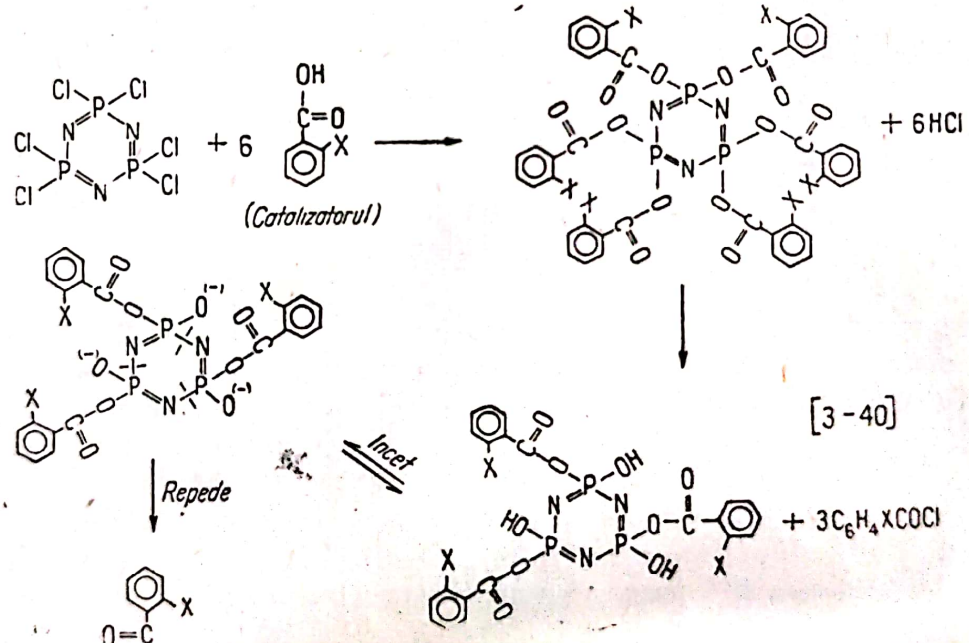


Fig. 24 Dependența duratei perioadei de inducție, de activitatea catalizatorului în polimerizarea catalitică a $(PNCl_2)_3$ [9]

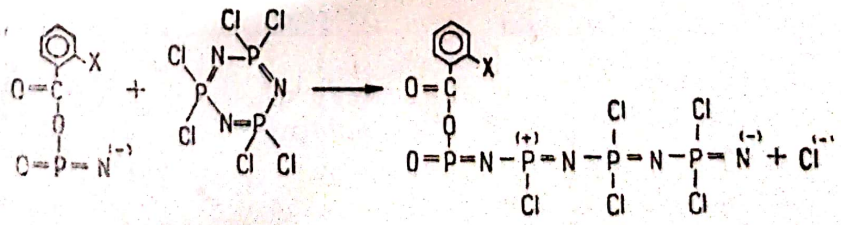
S-a constatat, că în aceste condiții apare o perioadă de inducție, a cărei durată depinde de temperatură, așa cum rezultă din figura 23 și de activitatea catalizatorului (fig. 24).

Pentru a explica această comportare s-a propus următorul mecanism de inițiere a acestei reacții de polimerizare [9]:



(I)

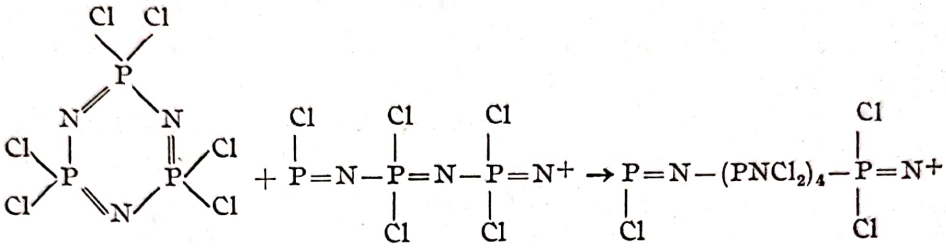
Se consideră că (*I*) reprezintă promotorul procesului de polimerizare, care atacă un ciclu din imediata sa vecinătate, urmînd reacția:



Rezultă un intermediar cu încărcare negativă la azotul terminal şi una pozitivă la atomul de fosfor. Adăugarea fiecărui ciclu nou de $(PNCl_2)_3$ va fi însoţită de deschiderea acestuia şi pozitivarea atomului de fosfor. În consecinţă polimerul final, va conţine la distanţe determinate atomi pozitivi de fosfor care ar putea constitui centre de ramificare.

Un alt mecanism propus pentru polimerizarea termică preconizează ca particule intermediare active cationice provenind din reacţia [44]:

$$2P_3N_3Cl_6 \rightleftarrows P_3N_3Cl_5^+ + P_3N_3Cl_7^- \qquad [3-41]$$



$$+ \; P{=}N{-}P{=}N{-}P{=}N^+ \rightarrow P{=}N{-}(PNCl_2)_4{-}P{=}N^+ \qquad [3-42]$$

Atacul unităţii cationice $P_3N_3Cl_5^+$ asupra trimerului ciclic, cauzează transferul unui ion de clor, urmat de deschiderea ciclului şi adăugarea sa la lanţ. Este puţin probabil ca mecanismul termic să difere de cel catalitic; ulterior s-a propus un mecanism anionic pentru ambele tipuri [45]:

$$P_3N_3Cl_6 \rightleftarrows P_3\overset{+}{Cl}_5N_3 + Cl^- \qquad [3-43]$$

Cl^- fiind considerat ca iniţiator.

Scanned with OKEN Scanner

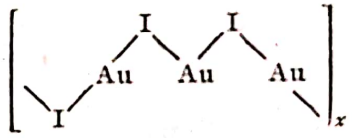
4
TIPURI DE POLIMERI ANORGANICI

4.1. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA I

În grupa I a sistemului periodic nu se găsesc elemente capabile să genereze homocatene. Majoritatea dintre ele — litiul, sodiul, potasiul, cuprul şi argintul se încatenează sub formă de polimeri de coordinaţie.

Metalele din această grupă se caracterizează prin număr de coordinaţie 2, deci vor folosi forma de înlănţuire cea mai simplă, liniară, geometria catenelor fiind caracterizată de dispunerea de o parte şi alta a centrului de coordinaţie (elementul metalic) sub un unghi de 180° a două grupe electronodonoare (liganzi) fixate prin legături rezultînd prin hibridizare *sp*.

Astfel iodura de aur constă din lanţuri în zig-zag caracterizate prin distanţe interatomice de 2,60 Å şi unghiuri de valenţă de 180° putînd fi reprezentate sub forma [46]:



O geometrie diferită caracterizează catenele cianurii de argint şi aur [47—49]; de această dată la alcătuirea lor participă trei elemente diferite. În acest caz ionul, cian servind ca punte de legătură prezintă perechi electronice capabile de coordinare numai la una din extremităţi dirijînd dezvoltarea lanţului în sens liniar, iar din cauza rigidităţii triplelor legături (C≡N) atît la cianura de argint cît şi la cea de aur legăturile se dispun sub unghiuri de 180° fragmentele cuprinse între două centre de coordinaţie metal-metal fiind puţin mobile. Ele iau forma:

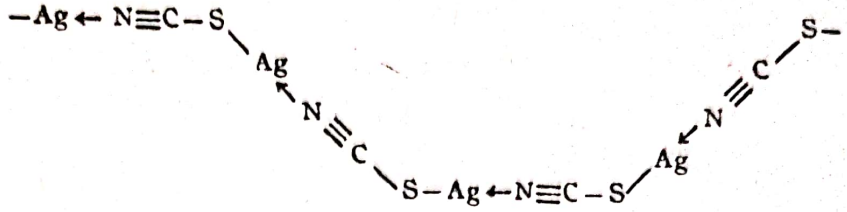
$$[-C\equiv N-M-C\equiv N-M-]_x$$

Valori de 5,26 şi 5,09 Å ale distanţelor dintre atomi stabilite pentru cianura de argint, respectiv cea de aur permit atribuirea caracterului covalent legăturilor interatomice. Distanţele metal-carbon şi metal-azot nu sînt riguros cunoscute din cauza dificultăţilor legate de determinarea poziţiei atomilor uşori, aflaţi în imediata vecinătate a celor grei.

Introducerea încă a unui tip de atom în această catenă modifică din nou forma sa la cea de zig-zag. Astfel deşi sulfocianura de argint prezintă o

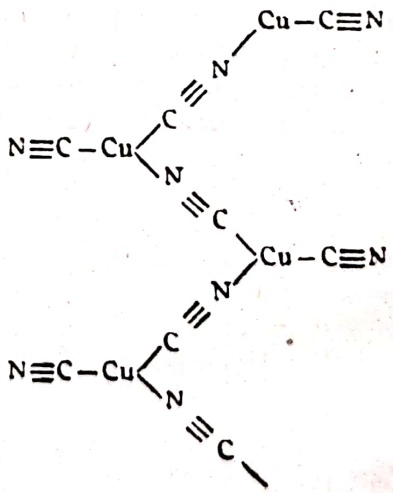
Scanned with OKEN Scanner

înlănţuire liniară de atomi, stereochimia anionului este de aşa natură încît perechile electronice capabile de coordinare, formează legături dispuse sub unghiuri inferioare celui de 180° şi anume doar de 103,79° [50]:



Această structură este determinată de distribuţia electronică din ionul sulfocian —S—C≡N şi S=C=N — sau hibridului de rezonanţă în care electronii neîmperechiaţi formează un unghi cu axa SCN. Distanţele interatomice corespund legăturii covalente. Azotura de cupru prezintă din acelaşi motiv o catenă în formă de zig-zag. Ionul corespuzător are de asemenea o configuraţie în care perechile electronice sînt îndreptate în aşa fel încît să formeze un unghi cu axa NNN.

Dacă în cazurile descrise metalele amintite manifestă număr de coordinaţie 2, asigurînd formarea catenelor liniare, se cunosc totuşi ocazii cînd unele elemente din această grupă prezintă valori superioare ale acestei caracteristici. Astfel în $KCu(CN)_2$, cuprul este tricoordinat deşi combinaţiile corespunzătoare ale aurului conţin anioni monomeri capabili să dispună monomerul în lanţuri liniare, în cazul compusului menţionat al cuprului, anionul corespunzător se prezintă sub formă de catene macromoleculare în spirală în care metalul monovalent intervine cu cifra de coordinaţie 3. Un asemenea lanţ se caracterizează prin legături directe între doi atomi de cupru şi prin existenţa la fiecare atom de metal a unei grupe cian. Structura $KCu(CN)_2$ poate fi reprezentată prin [51]:



C. Brink şi colab. au arătat [52—54] că pot exista şi lanţuri conţinînd atomi de cupru sau argint monovalent în care metalul apare tetraedric legat prin punţi de halogen. Aceste structuri aparţin combinaţiilor de forma M'_2MX_3 în care $M'=K^+$, NH_4^+; M=Cu, Ag iar X=Cl, Br, I.

Scanned with OKEN Scanner

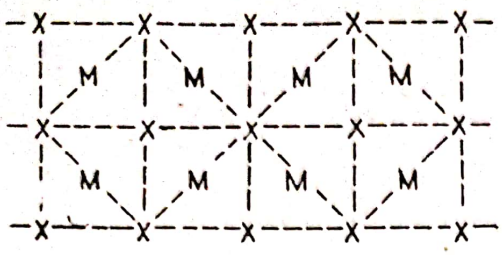


Fig. 25 Structuri macromoleculare, alcătuite prin coordinație tetraedrică pentru combinații de tip $M_2X_3^{-2}$ în care: M = Cu, Ag; X = Cl, I [56]

În anioni macromoleculari de tip $M_2X_3^{2-}$, în care M=Cu, Ag, iar X=Cl, I mai apare posibilitatea reunirii tetraedrelor ca în figura 25 [55].

4.2. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA II

Se cunosc pînă în prezent combinații macromoleculare de beriliu, magneziu, bariu și există unele indicații privind existența combinațiilor complexe ale cadmiului, zincului, beriliului.

Beriliul formează compuși macromoleculari de tip oxidic — BeO, caracterizați prin puncte de topire foarte ridicate (2.528°C), sau $BeO.Al_2O_3.SiO_2$ reprezentînd piatra prețioasă denumită smarald ce se poate obține actualmente și pe cale artificială [57], de asemenea din săruri de natura azoturii, carburii, sulfurii de beriliu.

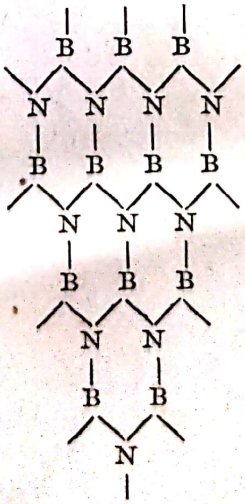
Oxizii de cadmiu și magneziu prezintă o structură filiformă [58], iar pentru cristale de tipul K_4CdCl_6 s-au propus structuri constînd din lanțuri infinite de anioni $(Cl_3CdCl_3K)_n^{3n}$.

Calciul, stronțiul, magneziul, bariul, cadmiul, zincul pot forma polimeri complecși cu diferite tetracetone de tip element-organic.

Din această grupă fac parte și combinațiile polimere ale mercurului de natura oxidului, clorurii bazice, iodurii de mercur.

4.3. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA III

Singurul polimer homocatenar al grupei este borul elementar. Se prezintă sub formă de rețea cristalină, dezvoltată pe cele trei direcții ale spațiului. Una dintre formele sale are punctul de topire 2300°C și duritate apropiată diamantului. Nitrura de bor se topește în jur de 3000°C sub presiune și asemănător grafitului are o structură hexagonală [59]:

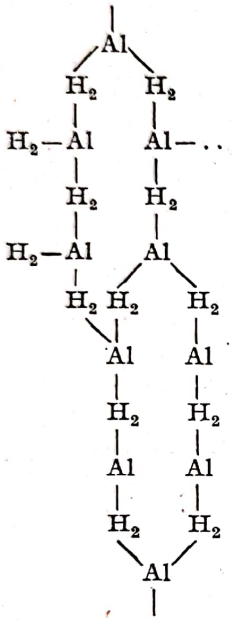


Scanned with OKEN Scanner

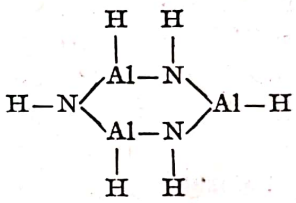
Prin încălzire la 1800 °C sub presiuni de 85000 at trece în formă cubică, transformîndu-se în „borazan", depășind duritatea diamantului. Anhidrida borică B_2O_3 este un polimer sticlos cu structură tetraedrică cu distanța dintre atomi de 0,45 Å, în care un atom de bor iese din planul triunghiului format de atomii de oxigen, în timp ce anhidrida borică cristalizată constă dintr-o rețea tridimensională, alcătuită din tetraedri neregulați.

Combinațiile macromoleculare ale aluminiului sînt hidrurile, oxizii și carburile.

Hidrura polimerizată de aluminiu a fost obținută inițial prin descărcări luminoase asupra unui amestec gazos de trimetil aluminiu și hidrogen [60], iar ulterior prin reacțiile hidrurii de litiu cu clorura de aluminiu [61]. Structural poate fi reprezentată prin formula:



Prin reacție cu amoniacul dă alazolul, compus analog borazolului [62], sau la temperaturi coborîte compuși macromoleculari liniari [63].



alazol

$$AlH_3 + NH_3 \xrightarrow[-80\,^\circ C]{} AlH_3NH_3$$

alazan

$$xAlH_3NH_3 \xrightarrow{-40 \div -30\,^\circ C} (-AlH_2-NH_2)_x + xH_2$$

polialazen

$$(AlH_2-NH_2)_x \longrightarrow (AlH-NH)_x + xH_2 \qquad [4-1]$$

polialazin

$$(AlH-NH)_x \xrightarrow{150\,^\circ C} (AlN)_x$$

azotură de aluminiu

Acești polimeri prin pierderea completă a hidrogenului se transformă în azotură de aluminiu $(AlN)_x$.

Combinațiile polimerizate ale aluminiului cu oxigenul sînt foarte răspîndite în natură. Astfel minereuri ca diasporul $(HAlO_2)_x$, hidrargilita $Al(OH)_3$, γ — baierita $[Al(OH)_3.3H_2O]$ și γ — bemita $[Al(OH)_3.H_2O]$.

Scanned with OKEN Scanner

Toate aceste minerale prin calcinare pierd apa și se transformă într-un produs de tip α — Al_2O_3 stabil, denumit corund.

Corundul este un polimer spațial, cu ionii dispuși hexagonal, caracterizat prin stabilitate ridicată, larg folosit în lucrările de abraziune. El poate fi utilizat la obținerea pietrelor prețioase pe cale artificială. Astfel amestecul de la prepararea corundului, tratat cu oxid de crom permite obținerea rubinelor artificiale, iar împreună cu oxizii de titan și fier rezultă safir artificial [64].

Ca și aluminiul, galiul formează hidruri polimerizate $(GaH_3)_x$ [65]. Sărurile sale cu acidul fosforic, arsenic și stibic sînt minerale avînd o structură asemănătoare cuarțului sau cristobalitei.

Indiul formează analog celorlalte elemente ale grupei hidruri, iar lantanidele dau o serie de polimeri spațiali cuprinzînd oxizii, sulfurile, azoturile, carburile și borurile corespunzătoare.

4.4. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA IV

Din această grupă carbonul, siliciul, germaniul și staniul formează compuși macromoleculari homocatenari, dintre care carbonul se prezintă într-o varietate de forme — liniare, stratificate, tridimensionale.

Utilizînd presiuni mari și temperaturi înalte se formează diamantul; dacă separarea carbonului se face în condiții moderate (la presiuni joase) rezultă grafitul, în sfîrșit în condiții și mai blînde produsul final este carbinul.

Diamantul este un exemplu clasic de polimer tridimensional în care fiecare atom de carbon este legat cu alți patru dispuși la distanțe de 1,54Å, apropiate ca mărime de cele dintre atomii de carbon aparținînd hidrocarburilor alifatice. Structura sa spațială este prezentată în figura 14.

În grafit atomii de carbon alcătuiesc o rețea de inele hexagonale și se află la o distanță de 1,42 Å unul față de altul, valoare apropiată de cea caracteristică distanțelor dintre atomii de carbon din benzen [66,67]. El este un polimer stratificat, planele fiind dispuse la distanță de 3,38 Å unul față de altul (fig. 12). Spre deosebire de diamant, grafitul conduce bine electricitatea, datorită existenței electronilor slab legați. Grafitul artificial se obține prin arderea cocsului cu gudron sau un alt liant la temperaturi de 2300—2800 °C [68,69].

O nouă modificație a carbonului, cu caracter liniar, obținută prin oxidarea acetilurii de cupru cu ferocianură de potasiu este carbinul avînd structura [70]:

$$[-C{\equiv}C-]_x \qquad -\bullet-\bullet-\bullet-\bullet-\bullet-$$

Este o pulbere de culoare neagră, prezintă sensibilitate fotoelectrică și dă semnal puternic R.P.E. Prin încălzire la 2300 °C se transformă în grafit.

Cărbunele amorf, obținut prin arderea cărbunelui natural, sau a altor combinații organice, spre deosebire de grafit, nu conduce electricitatea,

Scanned with OKEN Scanner

deoarece conţine multe lanţuri neregulate, prezentînd atomi de carbon cu valenţe libere. Prin încălzire se poate grafitiza [71—73].

Oxidarea grafitului cu acid azotic şi sulfuric în prezenţa cloraţilor, conduce la acidul grafitic [74,75], iar oxidarea în anumite condiţii a unor combinaţii aromatice ca fenolul sau benzenul produce acelaşi acid a cărui structură este redată în figura 26 [76].

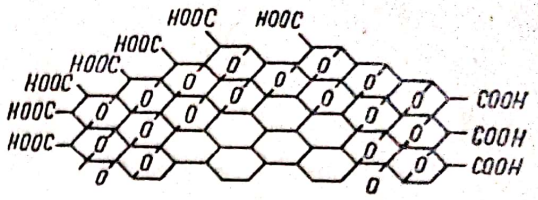


Fig. 26 Structura acidului grafitic [8]

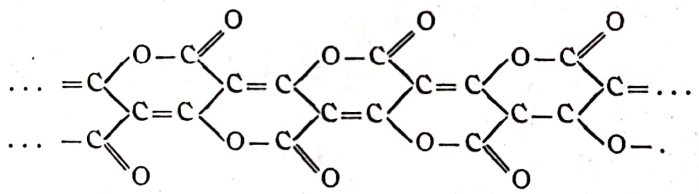
Polisilanii avînd compoziţia $[-SiH_2-]_x$ se obţin prin acţiunea acidului acetic asupra monosiliciurii de calciu [77], sau sub forma $[-Si-H-]_x$ prin acţiunea magneziului asupra $SiHBr_3$ [77,78]. În acest polimer atomii de siliciu formează o reţea hexagonală între care sînt distribuiţi atomii de calciu, tot în straturi hexagonale [79].

Prin acţiunea acizilor concentraţi asupra siliciurii de calciu, se formează siliconul (a cărui compoziţie corespunde formulei $Si_2O_2H_2$), care sub influenţa luminii se transformă în leucon.

Germaniura de calciu conduce sub acţiunea acizilor la hidruri de germaniu polimerizate $(-GeH_2-)_x$ [80].

Toate elementele grupei IV sînt desigur apte să formeze polimeri heterocatenari; vom exemplifica cîteva cazuri.

Dintre compuşii carbonului cu oxigenul se cunoaşte polimerul suboxidului de carbon, denumit şi cărbune roşu, căruia i se atribuie structura [81,82]:



Acest compus pînă la 1200 °C degajă treptat oxid de carbon transformîndu-se în carbon elementar microcristalin [81]. Carburile diferitelor elemente sînt de asemenea combinaţii cu caracter macromolecular.

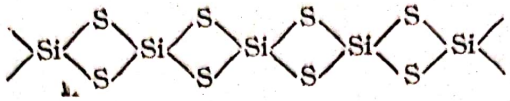
Diferitele combinaţii cu siliciu reprezintă cea mai numeroasă clasă de compuşi din cadrul polimerilor anorganici. Ea se caracterizează printr-un număr mare de reprezentanţi cu o diversitate de structuri, precum şi prin existenţa unor polimeri naturali printre care cei mai importanţi sînt silicaţii.

Vom reţine cîteva exemple de polimeri sintetici ai siliciului. Se cunosc *sulfura, seleniura, telurura, azotura, carbura* şi *oxidul de siliciu* precum şi combinaţiile sale cu oxizii altor elemente.

Sulfura de siliciu este un polimer foarte stabil ce se poate obţine din tetraclorură de siliciu şi hidrogen sulfurat, prin topirea siliciului elementar

Scanned with OKEN Scanner

cu sulf sau din sulfură de aluminiu și cuarț [83]. Este un material fibros, asemănător asbestului, prezentînd structura [84]:



Se cunosc și combinații analoge ale siliciului cu seleniul și telurul: $(SiSe)_x$ și $(SiTe_2)_x$.

Azoturile de siliciu au compoziții variabile în funcție de metoda de preparare: Si_3N_4, Si_2N_3, SiN, Si_2N_2. Primul produs se obține prin încălzirea siliciului în atmosferă de azot pînă la 1300 °C. Este stabil la acțiunea acizilor și se volatilizează peste 1900 °C. [85].

Carbura de siliciu, cunoscută sub denumirea de *carborund*, are punctul de topire 2000 °C, prezintă o structură asemănătoare diamantului. Ea cristalizează în așa fel încît fiecare atom de carbon este înconjurat de 4 atomi de siliciu și invers fiecare atom de siliciu de 4 atomi de carbon [86]. Se obține în cuptoare electrice prin încălzirea unui nisip de cuarț cu cocs, în prezența unor adausuri de rumeguș de lemn și sare de bucătărie pînă la 1800—2000 °C. Reacția are loc după ecuația:

$$x\mathrm{SiO_2} + 2x\mathrm{C} \rightarrow (\mathrm{SiC})_x + 2x\mathrm{CO} \qquad [4-2]$$

Din punct de vedere chimic carborundul este foarte stabil, se descompune sub acțiunea bazelor și acizilor numai la temperaturi înalte.

Bioxidul de siliciu (silicea sau cuarțul) este un polimer tridimensional cu configurație tetraedrică, distanța dintre atomii de siliciu fiind cuprinsă între 1,59—1,63 Å. Aceiași structură apare și în cuarțul topit. Se cunosc pînă în prezent 7 modificații ale bioxidului de siliciu. Se consideră că bioxidul de siliciu are o structură macromoleculară $(SiO_2)_x$ în care legăturile Si—O—Si sînt jumătate ionice și jumătate covalente.

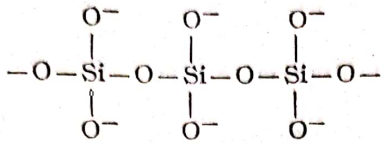
Acidul polisilicic este un oxid de siliciu mai mult sau mai puțin hidratat. Se poate prezenta sub formă de geluri tridimensionale cu număr variabil de grupe hidroxilice, capabile să lege molecule de apă formînd legături de hidrogen.

Silicații prezintă grupe de compuși în care catenele polimerizate sînt alcătuite din atomi de siliciu și oxigen, legați prin valențe principale, de natură electrostatică — imprimată de existența sarcinii negative a atomilor de oxigen și a cationilor dispuși între catene. Ceea ce deosebește însă silicații de cristalele ionice este în primul rînd faptul că anionul care intră în compoziția lor este macromolecular, capabil să formeze polimeri. În stare pură acest tip structural este caracteristic silicaților formați din lanțuri piroxenice și amfibolice.

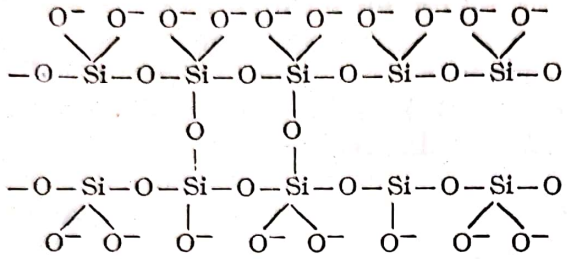
Lanțul piroxenic este liniar, încadrat cu atomi de oxigen, caracteristic *piroxenului* $(SiO_3)_2NaAl$ sau *diopsidului* $Ca_nMg_n(SiO_3)_{2n}$ și *polisiloxanilor*. Structura spațială a lanțului piroxenic este redată în figura 27.

Scanned with OKEN Scanner

Lanțul amfibolic se compune de fapt din două lanțuri piroxenice unite transversal sub formă de benzi:



lanț piroxenic



lanț amfibolic

Reprezentarea sa spațială este redată în figura 28.

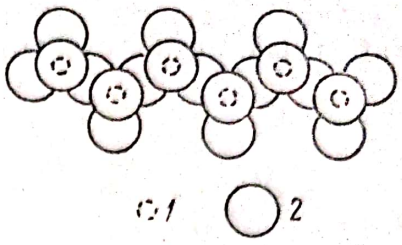


Fig. 27 Structura spațială a lanțului piroxenic [8]:
1 — atomi de siliciu; *2* — atomi de oxigen.

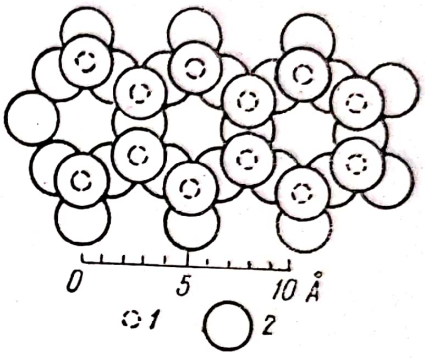


Fig. 28 Structura lanțului amfibolic [8]:
1 — atomi de siliciu; *2* — atomi de oxigen.

În majoritatea silicaților însă atomul de siliciu este înconjurat de 4 atomi de oxigen, dispuși tetraedric. Diferite posibilități de reunire a acestor tetraedre sînt redate în figura 29. Atomii de oxigen pot fi mai departe legați cu cei de siliciu, formînd legături Si—O—Si, sau cu ioni metalici. De aceea apar două cazuri extreme: bioxidul de siliciu, caracterizat numai prin legături Si—O—Si și al doilea *ortosilicații* în care anionul tetraedric SiO_4^{4-} este asociat cu un număr echivalent de cationi. Între aceste două reprezentări extreme — rețeaua ideală tridimensională și anionul tetravalent—sînt cuprinși diferiți

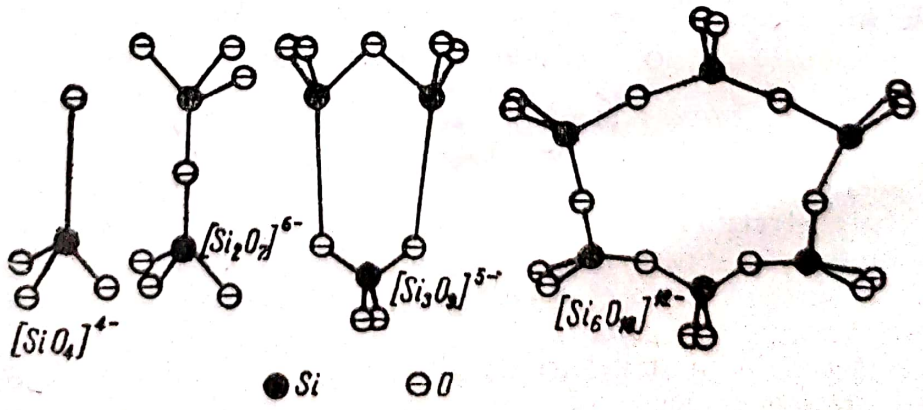
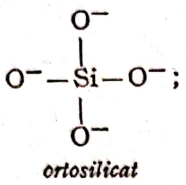


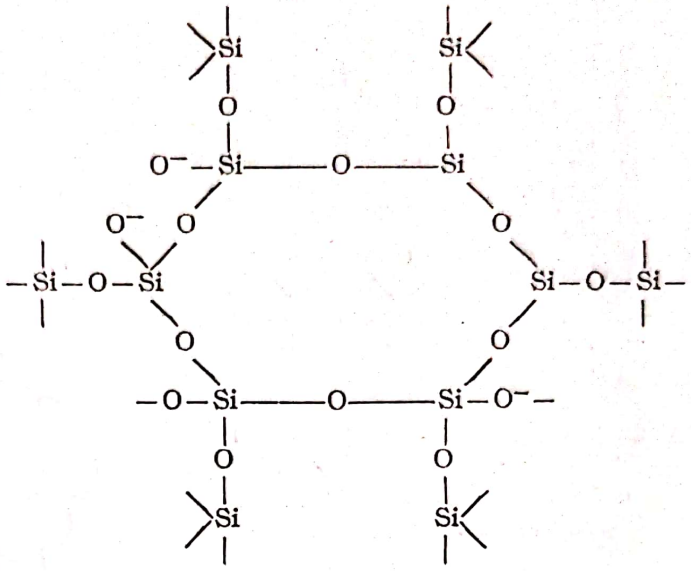
Fig. 29 Modalități de reunire a tetraedrilor de bioxid de siliciu [8]

Scanned with OKEN Scanner

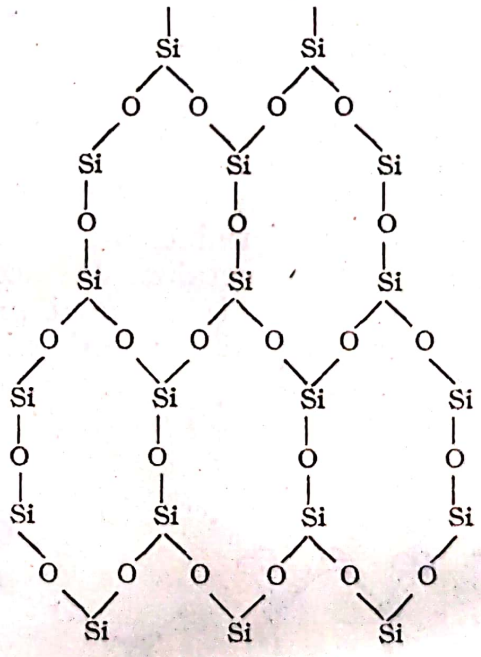
silicați avînd structuri spațiale bi- sau tridimensionale. În continuare se poate urmări structura *ortosilicatului*, *silicatului reticular* și *stratificat*:



ortosilicat



structură reticulară



structură stratificată

În structura stratificată la fiecare atom de siliciu mai există un atom necuprins în figură, spre a nu o complica. Acești atomi de oxigen pot fi dirijați într-o singură parte cînd se formează structurile tip carcasă (cuarț) sau pe rînd în părți diferite.

Dintre materialele cu structuri stratificate sînt de menționat talcul, alumosilicații, argilele, mica.

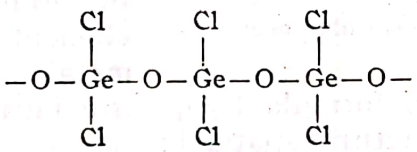
Asbestul natural este un polimer cu structură amfibolică.

Scanned with OKEN Scanner

În lumina cunoştinţelor actuale i se atribuie şi sticlei o structură macromoleculară. Ea constă din bioxid de siliciu topit cu oxizi ai metalelor alcaline (K, Na) şi alte metale (Ca, Ba, Pb). În acest material fiecare atom de siliciu este înconjurat de patru atomi de oxigen, aşezaţi în colţurile unui tetraedru. Atomii de siliciu şi oxigen sînt dispuşi la distanţe de 1,6 Å ca şi în cristal — fiecare oxigen fiind legat cu doi atomi de siliciu sau cu unul de siliciu şi altul de metal. Deci sticla conţine în formă modificată reţeaua cuarţului. Prezenţa ionilor de metal conduce la distrugerea reţelei tridimensionale şi formarea catenelor polimere cu structură ramificată şi liniară. În sticlă există grupe de atomi de siliciu şi oxigen legate covalent, care ulterior se unesc între ele ionic.

Bioxidul de titan este o substanţă tot cu caracter polimer, cu reţea tridimensională asemănătoare celei de siliciu. Prin topirea bioxidului de titan la temperatură înaltă se obţine diamantul artificial care întrece în duritate (2,7) diamantul natural (2,4). Alţi polimeri ai titanului sînt *carbura, azotura, amidura.*

Germaniul, ca şi siliciul formează un număr mare de *polimeri organogermanici.* Prin hidroliza incompletă a $GeCl_4$ se obţine *oxiclorura polimerizată*:



Sulfura şi oxidul de germaniu sînt de asemenea substanţe macromoleculare. Şi celelalte elemente ale grupei — zirconiul, hafniul, tantalul, thoriul prezintă oxizi şi săruri în stare macromoleculară.

4.5. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA V

Spre deosebire de celelalte elemente discutate, fosforul poate exista sub formă de produse cristaline micromoleculare. Pentru a obţine compuşi macromoleculari se impune polimerizarea.

Fosforul alb (galben) este alcătuit din molecule P_4 aşezate sub formă de tetraedru, care prin încălzire se transformă în funcţie de condiţii în diferite forme macromoleculare ale fosforului. Fosforul roşu, violet, brun, negru şi sticlos sînt polimeri care diferă doar prin dispunerea atomilor în spaţiu.

Pentru a obţine *fosfor negru,* este necesar să se încălzească fosforul galben la 200 °C sub o presiune de 12000 at, sau timp îndelungat în prezenţa mercurului. Este un polimer stratificat (fig. 30), asemănător grafitului. În straturi fiecare atom de fosfor este legat cu alţii trei dispuşi la distanţe de 2,10 Å.

Fosforul roşu este un polimer cu structură mai puţin regulată. Grupele terminale ale fosforului roşu se consideră că sînt atomi de oxigen, grupe oxidrilice precum şi atomi de halogen.

Scanned with OKEN Scanner

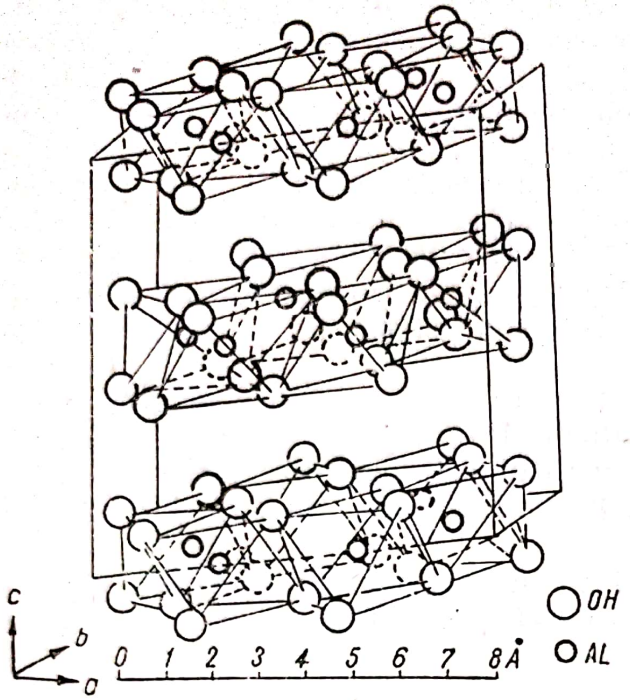


Fig. 30 Structura spațială a fosforului negru [8]

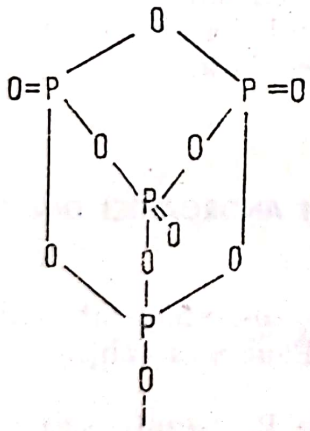
Fosforul sticlos se obține prin încălzirea fosforului alb la peste 250 °C sub o presiune de peste 12000 at. La 400 °C se transformă în fosfor roșu, sau la aceeași temperatură împreună cu mercurul în fosfor negru.

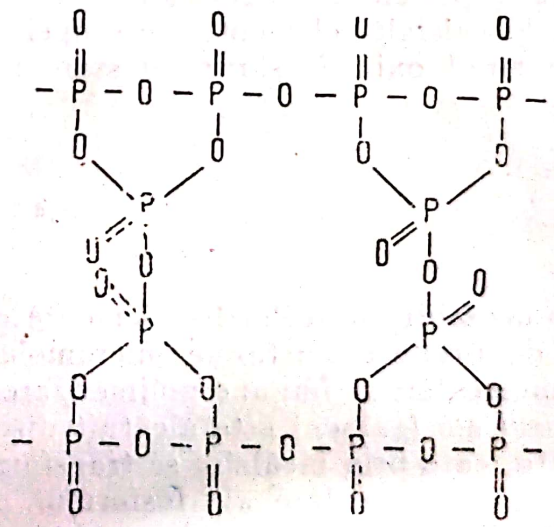
La fel se cunosc diferite forme macromoleculare homocatenare ale arseniului și stibiului.

Polimerii heterocatenari cei mai numeroși din această grupă revin fosforului și mai puțini vanadiului, arseniului, stibiului, niobiului și tantalului.

Dintre polimerii fosforului cu oxigenul menționăm *oxizii, acizii polifosforici, polifosfații, policlorurile de fosfonitril*; se cunosc de asemenea *polimeri* ai acestui element *cu azotul, fosfurile* unor metale și *fosfinborinele*.

Pentaoxizii de fosfor cu formula P_4O_{10} prin încălzire la 500 °C polimerizează trecînd într-o structură spațială:





Acizii polifosforici sînt liniari, constînd din atomi de fosfor care alternează cu cei de oxigen; la fiecare atom de fosfor există o grupă hidroxilică, liberă, iar la cei terminali, două.

O clasă numeroasă a polimerilor fosforului este cea a *polifosfaților condensați*, cîteva tipuri putînd fi urmărite în tabela 19.

Asupra *poli(clorurii de fosfonitril)* nu ne oprim deoarece ea a fost prezentată în paragraful referitor la metodele de obținere a polimerilor anorganici.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 19

Tipuri de polifosfaţi condensaţi [8]

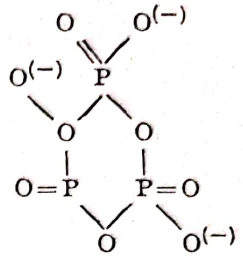
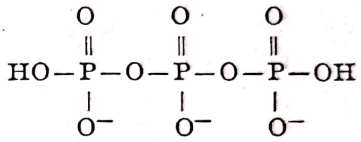
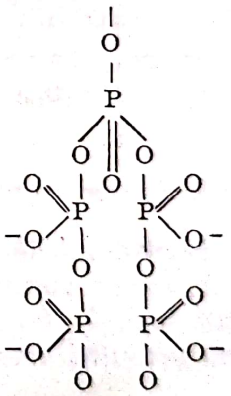
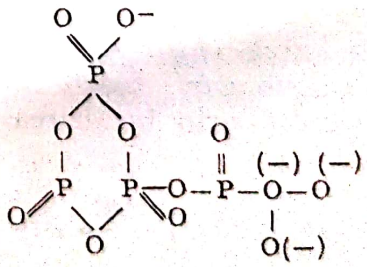
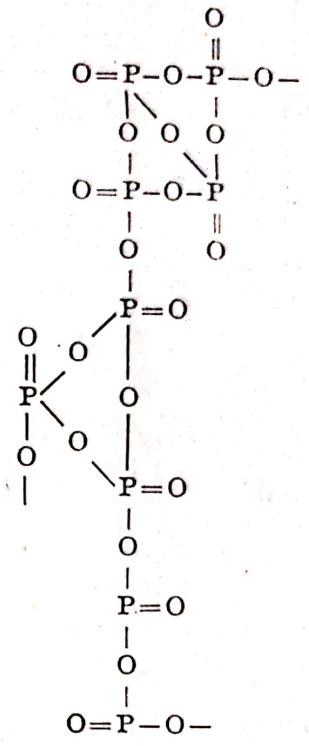
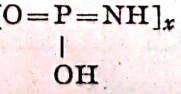
Fosfaţi	Compoziţia şi sarcina anionului	Gradul de condensare (n)	Tipul structural
Metafosfaţi	$(PO_3)_n^{n-}$	3—4 cicluri	
Polifosfaţi	$(P_nO_{3n+1})^{(n+2)}$	1—106 unităţi structurale	
Izopolifosfaţi	$(P_nO_{3n+1})^{(n+2)}$	$\geqslant 4$ unităţi structurale ramificate	
Izometafosfaţi	$(P_nO_{3n})^{n-}$	$\geqslant 4$, ciclu cu catene laterale	

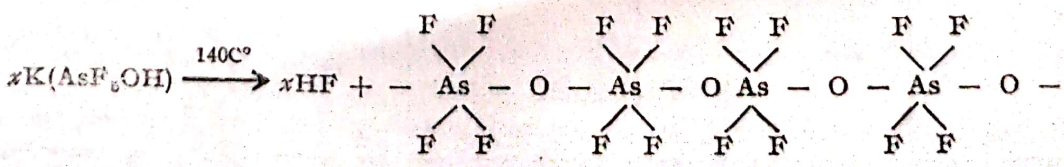
Tabela 19 (continuare)

Fosfați	Compoziția și sarcina anionului	Gradul de condensare (n)	Tipul structural
Ultrafosfați	O : P între 3 și 2,5 (M + H)P = 1	$\geqslant 4$, combinație de cicluri și catene	
P^{V} oxid	(P_4O_{10})	De la $1-\infty$	Tetraedri Rețele spațiale

Între alte combinații macromoleculare ale fosforului se menționează *fosfanul*, a cărui compoziție corespunde formulei $[-N=P(NH)-]_x$ [87], *oxiazotura de fosfor* $(O=P=N)_x$, un produs solid care se descompune la 750°, *polimerul acidului imidofosforic* [88]:



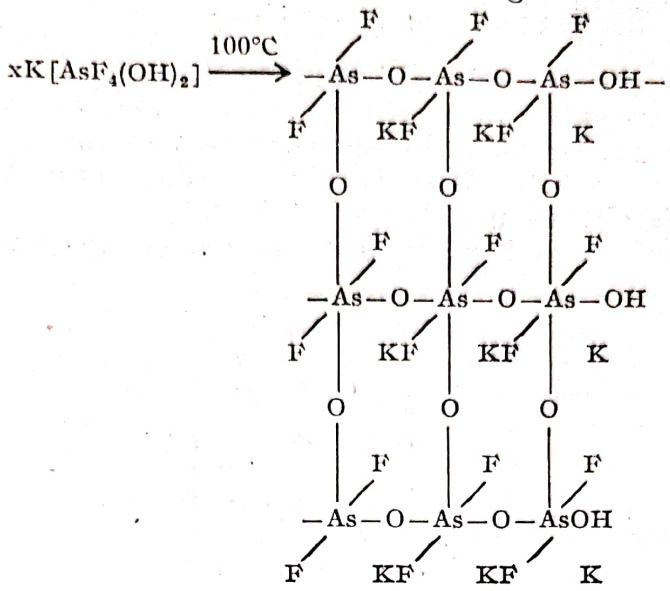
Se cunosc forme polimere ale oxizilor de vanadiu și arsen, *poliarseniați macromoleculari*, foarte interesanți fiind însă *fluoroarseniații polimerizați*, ce rezultă prin încălzirea sării de potasiu a acidului fluoroarsenic [89]:



[4–3]

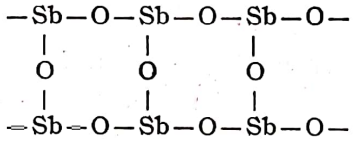
Scanned with OKEN Scanner

sau sub o formă de combinaţii reticulate, cu legături transversale:

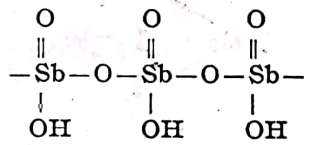


[4—4]

Trioxidul de stibiu sub formă de mineral natural — *valentinit* — este un compus macromolecular avînd o structură sub formă de bandă [90]:

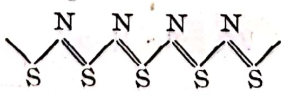


Stibiul, ca şi fosforul şi arsenul, formează *stibiaţi polimerizaţi*:

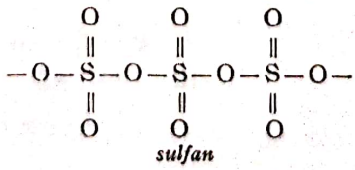


4.6. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VI

Formele macromoleculare ale sulfului elementar au fost deja discutate
Dintre combinaţiile heterocatenare se cunosc cele cu oxigen, azot $(SN)_x$ cu următo area structură [91—93]:



Un compus al sulfului foarte interesant este *anhidrida sulfurică polimerizat ă* $(SO_3)_x$ care există sub două forme modificate asemănătoare asbestului şi are o structură liniară de forma [94, 95]:



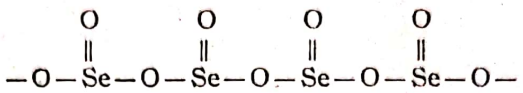
sulfan

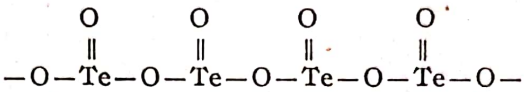
Combinaţii peroxidice au putut fi obţinute supunînd descărcărilor electrice amestecuri SO_2 şi SO_3 cu oxigenul [96]:

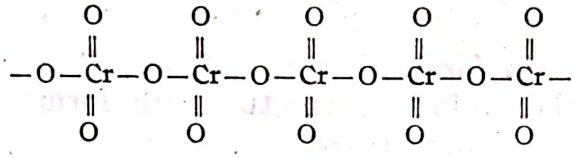
$$-SO_2-O-O-SO_2-O-$$

Numeroase sulfuri prezintă de asemenea caracter macromolecular. S-au cercetat mai ales cele de zinc, cadmiu, beriliu, ceriu, ale pămînturilor rare în sfîrşit ale cîtorva metale grele [97—99].

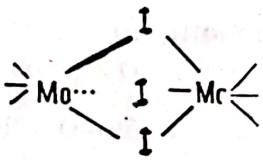
Seleniul, telurul, cromul, prezintă de asemenea capacitatea de a genera lanţuri:



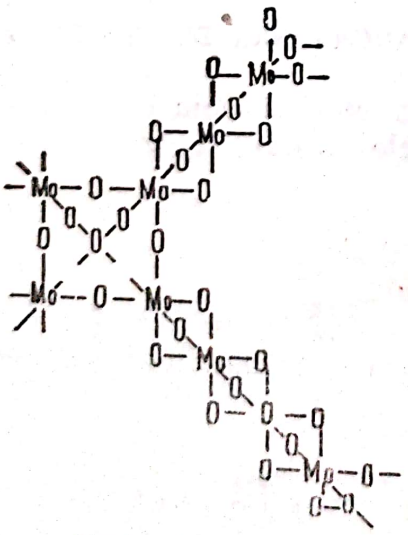




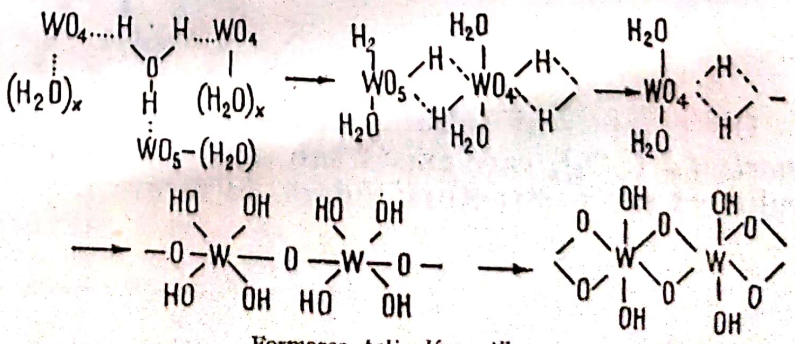
Cromul, molibdenul, wolframul prezintă de asemenea capacitatea de a forma compuşi de coordinaţie de tipul:



iodură de molibden polimerizată



Structura lanţului polimer al *acidului fosfomolibdenic*



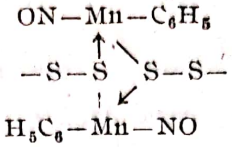
Formarea *poliwolframaţilor*

Scanned with OKEN Scanner

4.7. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VII

În această grupă prezintă combinații macromoleculare manganul și reniul.

Pentru mangan este cunoscut *ciclopentadienildinitrozildisulfura* cu structura [100]:



Reniul formează oxizi polimerizați $(ReO_2)_x$ care se obțin prin încălziri îndelungate ale amestecurilor de reniu și trioxid de reniu, în tuburi de cuarț, la temperaturi de 1500 °C. Distanța dintre atomii de reniu în lanț este 2,61 Å indicînd existența legăturii covalente [101].

4.8. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VIII

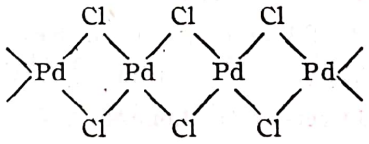
Dintre compușii fierului, caracter macromolecular prezintă hidroxizii, carburile, siliciurile.

În ultimul timp se discută din ce în ce mai mult compușii polimerizați ai fierului, de tip *ferocen* (diciclopentadienilfier) care vor fi mai pe larg discutați în cadrul polimerilor elementorganici.

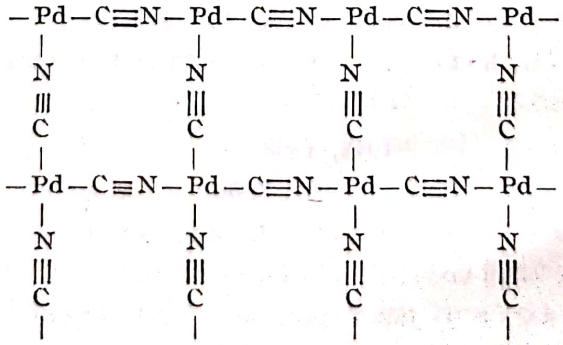
Cobaltul prezintă în principal polimeri de coordinație elementorganici, utilizînd diferite *tetracetone*.

După părerea unor autori oxidul de nichel ar fi tot un compus macromolecular.

Clorura de paladiu, se prezintă sub formă de benzi infinite:



sau *cianurile* sale *complexe* sînt considerate polimeri reticulari cu structura [102]:



Pentru paladiu se mai indică de asemenea și capacitatea de a complexa cu tetracetone conducînd la polimeri de coordinație.

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

[1] H. N. Stokes J. Am. Chem. Soc. 17, 275, 1895; 18, 629, 1896; 19, 782, 1897

[2] M. L. Huggins J. Chem. Physics 9, 440, 1941; 46, 1, 1942

[3] M. L. Huggins Ind. Engng. Chem. 35, 216, 1943

[4] M. L. Huggins Ann. N.Y. Acad. Sc. 45, 1, 1942

[5] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 64, 1712, 1942

[6] J. R. Van Vazer Himia i tehnologhia polimerov, 7, 27, 1965

[7] A. B. Burg Himia i tehnologhia polimerov, 7, 30, 1965

[8] V. V. Korşak *Progrese în chimia polimerilor* Ed. şt. Bucureşti 1968

[9] F. G. R. Gimblett *Inorganic Polymer Chemistry* London, Butterworths, 1963

[10] P. J. Flory *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, N.Y. 1953

[11] L. Pauling *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and cristals.* Cornell University Press Ithaka, N.Y. 1960

[12] L. T. Cottrell *The strength of the chemical Bonds.* Butterworth Sci. Publ. London. 1958.

[13] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 75, 4123, 1953

[14] H. Hartmann *Theorie der chemischem Bindung auf Quanten theoretischen Grundlagen,* Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954

[15] H. O. Pritchard, H. A. Skinner Chem. Rev., 55, 748, 1955

[16] R. Steinman Thesis University of Illinois (1942) citat în [9]

[17] J. E. Proctor Thesis University of London, 1958 citat în [9]

[18] E. Thilo, H. Z. Grunze Z. anorg. Chem. 281, 262, 1955

[19] E. Thilo, I. Plaetschke Z. anorg Chem. 260, 297, 1949

[20] E. Thilo, I. Kolditz, Z. anorg. Chem. 278, 122, 1955

[21] K. Dornberger-Schiff, F. Liban, E. Thilo Acta Cryst. Comb. 8, 752, 1955

[22] J. Tollyday Nature, 182, 1012, 1958

[23] A. G. Repa J. Prikl. Himii 27, 1184, 1954

[24] H. A. Lehman, H. J. Papenfuss Z. anorg. Chem. 298, 130, 1959

[25] E. Carrière, H. Guiter, F. Thubert Bull. Soc. Chim. Fr. 796, 1949

[26] S. Kato, T. Yamauki J. Jap. Ceram. Soc. (Ass) 51, 465, 543, 640, 1943; 52, 11, 47, 1944

[27] I. Fridman J. Am. Chem. Soc. 72, 4570, 1950

Scanned with OKEN Scanner

[28] K. D. Ashley, W. B. Ionnes Ind. Engng. Chem. 44, 2857, 1952

[29] E. R. Schaw, J. F. Corwin, J. W. Edwards J. Am. Chem. Soc. 80, 1536, 1958

[30] E. Stiasny, O. Grimm Collegium, Haltingen 691, 505, 1927; 694, 49 1928 citat în [9]

[31] D. C. Bradley *Progress in Inorganic Chemistry*, Intersci. Publish. vol. II, NY 1960

[32] O. Schmitz-Dumont, F. Fuchtenbusch Z. anorg. Chem. 284, 278, 1957

[33] O. Schmitz-Dumont, G. Fischer Chem. Ing. Tech. 10, 528, 1958

[34] G. Gee Trans. Faraday Soc. 48, 515, 1952

[35] A. V. Tobolsky, A. J. Eisenberg J. Am. Chem. Soc. 81, 780, 1959

[36] D. M. Gardner, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 78, 3279, 1956

[37] P. D. Barlett, G. J. Meguerian J. Am. Chem. Soc. 78, 3710, 1956

[38] M. Schmidt Z. anorg. Chem. 289, 158, 1957

[39] M. Schmidt, H. Dersin Z. Naturf. 14 b, 735, 1959

[40] F. Patat, F. Kollinsky Makromol. Chem. 86, 718, 1955

[41] F. Patat, M. Frömbling, Mh. Chem. 86, 718, 1955

[42] F. G. R. Gimblett Trans. Plast. Inst. 28, 65, 1960

[43] J. O. Koneckny, C. M. Douglas J. Polymer Sci. 36, 195, 1959

[44] J. O. Koneckny, C. M. Douglas, M. Y. Gray J. Polymer Sci. 42, 383, 1960

[45] F. G. R. Gimblett J. Polymer Sci. 60, 29, 1962

[46] H. Braeken Kgl. Norske Vindeskab. Selskabs. Forh. II 1929 Medd. 48, 169, 1930. c.a. 24, 5559, 1930

[47] C. D. West Z. Krist. 88, 173, 1934; 90, 555, 1935

[48] G. S. Jdanov, E. A. Sugam J. fiz. himii 20, 253, 1945

[49] I. Lindqvist Acta cryst, 10, 29, 1957

[50] D. T. Cromer J. Phys. Chem. 61, 1388, 1957

[51] C. Brink, A. E. van Arkel Acta cryst. 5, 506, 1952

[52] C. Brink, H. A. S. Kroese Acta cryst. 5, 433, 1952

[53] C. Brink, C. H. Mac. Gillavny Acta cryst. 2, 158, 1949

[54] P. Y. Fischer, N. E. Taylor, M. M. Harding J. Chem. Soc. 2303, 1960

[55] F. G. A. Stone *Inorganic Polymers* Acad. Press. New-York-London, 1962

[56] R. Kulakov Wisconsin Engng. 60, 18, 19, 56 citat în [8]

[57] K. Honjo J. Phys. Soc. Jap. 8, 776, 1953

Scanned with OKEN Scanner

[58] V. V. Korşak *Uspehi v oblasti sinteza elemento — organiceskih polimerov.* Izd. Nauka, Moskva, 1966
[59] E. Wiberg, O. Stecher Ber. 75, 2003, 1943
[60] A. F. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger J. Am. Chem. Soc. 69, 1199, 1947
[61] E. Wiberg, A. May. Z. Naturforsch. 10b, 229, 1955
[62] I. A. Kohn, O. G. Gotter, R. A. Potter Am. Mineralogist 41, 355, 1956
[63] H. O. Douglas Jr. Yale Scient. Mah. 27, 12, 32, 36, 1956
[64] E. Wiberg, M. Schmidt Z. Naturforsch. 76, 577, 1953
[65] P. Debye, P. Scherer Physik Z. 17, 277, 1916
[66] O. Hassel, H. Mark Phys. Z. 25, 317, 1924
[67] A. W. Morrisson Research 6, 29, 1953
[68] A. E. Tyrrell Gas. Serv. 32, 254, 1953
[69] V. V. Korşak, V. Y. Kasatocikin, A. M. Sladkov, I. N. Kudreavţev, K. Usînbaev D.A.N., SSSR 136,1342, 1961
[70] H. Akamatu, H. Inokuchi, H. Takashi, Y. Matsunaga Bull. Chem. Soc. Japan 29, 574, 1956
[71] K. Midsuhima Tokai Technol. J. 17, 1, 1956
[72] S. Otani J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Soc. 59, 24, 1956
[73] K. H. Meyer Z. Angew. Chem. 41, 944, 1928
[74] J. H. de Boer, A. B. C. van Doorn Proc. Konikl. nederl. akad. wetensch. B. 57, 181, 1954.
[75] G. A. Bothomley, J. C. Blackman Nature, 171, 620, 1953
[76] G. Schott, W. Herrman, E. Hirschmann Angew. Chem. 68, 213, 1956
[77] G. Schott, E. Hirschmann Z. Anorg. allg. Chem. 288, 1, 9, 1956
[78] B. O. Hassel Z. Anorg. allg. Chem. 160, 152, 1927
[79] P. Royen, R. Schwartz Z. Anorg. allg. Chem. 215, 295, 1933
[80] A. Klemens Z. Elektrochem. 40, 488, 1934
[81] R. N. Smith, D. A. Joung, E. N. Smith, C. C. Carter Inorg. Chem. 2, 829, 1963
[82] E. Thiede, M. Thimann Ber. 59, 1703, 1926
[83] E. Zintl, K. Loosen Z. phys. A 174, 301, 1935
[84] E. Friderich, L. Sittig Z. Anorg. Chem. allg. Chem. 143, 293, 1925
[85] L. Coes Jr. Science 118, 131, 1953
[86] M. Goehring, K. Niedenzee, I. Sombeth Ber. 89, 1774, 1946; 90, 151, 232, 1957
[87] R. G. A. Otto, L. F. Andereith J. Am. Chem. Soc. 80, 58, 1958
[88] L. Kolditz Chem. Ges. in der DDR 5, 10, 145, 1958
[89] M. Y. Beurger, S. B. Hendricks Z. Kryst. 98, 1, 1937

Scanned with OKEN Scanner

[90] M. Goehring Quart. Revs. 10, 437, 1956
[91] M. Goehring, D. Voigt Naturwiss. 40, 483, 1953
[92] M. Goehring *Ergebnisse und Probleme der Schwefelstickstoffverbindungen Sc. Chim.* Akad. Verlag, Berlin 1957
[93] G. Hagg Z. Phys. Chem. 18, 206, 1932 citat în [8]
[94] H. Gerding Naturwiss. 25, 251, 1937
[95] W. Wanagat, J. Rademachers, R. Schwarz Z. Anorg. allg. Chem. 286, 81, 180, 1956
[96] I. Flahaut, M. Guittard C.r. 243, 1769, 1956
[97] M. Picon, M. Patric C.r. 243, 2046, 1956
[98] M. Picon, I. Flahaut C.r. 243, 2047, 1956
[99] T. S. Piper, G. Wilkinson J. Am. Chem. Soc. 78, 900, 1956
[100] A. Magneli Acta Chem. Scand. 11, 28, 1957
[101] L. Pauling *Priroda himiceskoi sveazi.* Moskva-Leningrad Goshimizdat 125, 147

Scanned with OKEN Scanner

Partea a doua

SINTEZA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ELEMENTORGANICI

Scanned with OKEN Scanner

1
CONSIDERAŢIUNI GENERALE

Chimia compuşilor macromoleculari elementorganici se dezvoltă impetuos la limitele chimiei organice şi anorganice, urmărind stabilirea legităţilor sintezei şi transformărilor chimice ale acestor compuşi, dotaţi de cele mai multe ori cu proprietăţi neîntîlnite la polimerii organici.

În adevăr, după cum s-a subliniat deja, numeroase domenii ale tehnicii, reclamă cu necesitate materiale care prezintă o deosebită rezistenţă mecanică, termostabilitate ridicată, proprietăţi electroizolante care să se menţină în condiţii speciale de lucru, de conductibilitate electrică şi magnetică, ceea ce a făcut, ca în dezvoltarea sa, chimia macromoleculară să nu se mai poată limita la aşa numitele elemente organogene — carbon, hidrogen, oxigen, azot, sulf, diferiţi halogeni, — ci să apeleze în acest scop la toate elementele sistemului periodic.

Siliciul a fost primul solicitat. La începutul dezvoltării acestui domeniu s-a presupus, că datorită vecinătăţii sale cu carbonul, în sistemul periodic, se va putea întemeia o nouă ramură, de proporţiile chimiei organice, însă curînd s-a constatat că spre deosebire de carbon, înlănţuirile de siliciu sînt mult mai instabile şi interesul pentru combinaţiile sale macromoleculare a înregistrat un regres momentan. Ulterior, pentru a evita instabilitatea lanţurilor de siliciu s-a trecut la sinteza macromoleculelor, pe schelete catenare constînd din alternarea acestuia cu oxigenul. Astfel în perioada 1937—1941, a apărut o nouă clasă de compuşi macromoleculari, denumiţi *organosiloxani* [1—5].

Polimerii elementorganici de acest tip se caracterizează prin lanţuri principale de $>Si-O-$ încadrate de radicali organici, manifestînd din acest motiv caracter mixt — organic şi anorganic. S-au obţinut spre exemplu în acest cadru *siliconii*, aparţinînd uneia dintre ramurile cele mai noi ale chimiei moderne, cu multiple utilizări, care se situiază în domeniul cuprins între combinaţiile total alchilate ale siliciului (organo-silicice) în care predomină partea organică şi silicaţii propriu-zişi care aduc elementul anorganic.

Rezultă clar că siliconii vor prezenta un caracter anorganic cu atît mai pronunţat, cu cît partea lor organică este mai redusă cantitativ. Deci acest caracter va fi cel mai accentuat la siliconii conţinînd radicalii cei mai săraci

Scanned with OKEN Scanner

în atomi de carbon. Astfel rezistența și stabilitatea la temperatură, unele dintre cele mai bune proprietăți ale lor, sînt maxime la *metilsiliconi* și descresc la cei conținînd radicali organici superiori metilului.

Ulterior s-au dezvoltat și în prezent își găsesc diverse aplicații o varietate mare de polimeri elementorganici. Alături de cei silico-organici pot fi menționați compușii macromoleculari pe bază de esteri ai acidului ortotitanic, *poli(clorură de fosfonitril)*, polichelați ai diferitelor metale, etc. S-au ridicat în fața acestui domeniu serioase probleme teoretice.

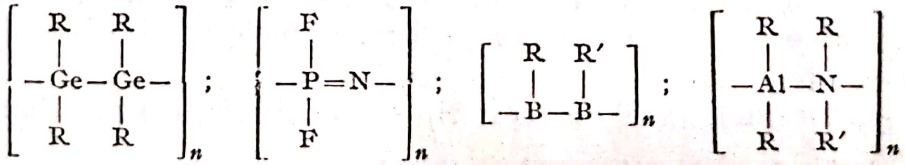
Sînt insuficient elucidate principiile generale ce stau la baza formării moleculelor constituite din lanțuri anorganice ale diferitelor elemente. Mai este cunoscut faptul că la formarea *poli(organosiloxanilor)* apar întotdeauna combinații ciclice care servesc drept *„monomeri"* în sinteza compușilor macromoleculari. Pe de altă parte se știe că pînă în prezent nu s-au obținut substanțe nesaturate de tip RnE=ERn care în urma unui proces de polimerizare să genereze, analog sintezei compușilor macromoleculari organici polimeri homo- și heterocatenari, produse cu masă moleculară ridicată [6—12].

Înainte de a trece la discutarea factorilor principali ce condiționează capacitatea elementelor de a genera molecule anorganice ciclice și catenare încadrate de radicali organici și grupe elementorganice, vom încerca definirea și caracterizarea generală a acestei clase de compuși macromoleculari.

Polimerii elementorganici pot prezenta structuri liniare, ramificate sau tridimensionale constituite din unități ce se repetă, conținînd alte elemente decît atomul de carbon. Într-o formă cu totul generală, acești compuși pot fi prezentați ca $[-M-L-]_n$ în care n este un număr relativ mare, iar $-M-L-$ este unitatea structurală.

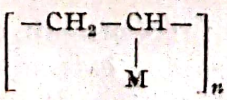
Legăturile $-M-L-$ pot manifesta un caracter variabil de la predominant covalent la predominant ionic, incluzînd și posibilitatea de încatenare covalent-coordinativă.

Atomii M și L, alcătuind lanțul de bază, pot fi diferiți sau de aceeași natură și conțin grupări laterale, de obicei organice [13]. Cîteva tipuri obișnuite sînt:



Acești polimeri pot fi *homo-* sau *heterocatenari*, după cum catena principală este alcătuită dintr-un singur element sau două sau mai multe elemente diferite (tabela 20).

O grupă importantă și numeroasă a polimerilor homocatenari este aceea conținînd compuși macromoleculari cu lanțuri principale C—C, celelalte elemente formînd substituenții laterali. Într-o prezentare generală aceștia s-ar putea scrie:



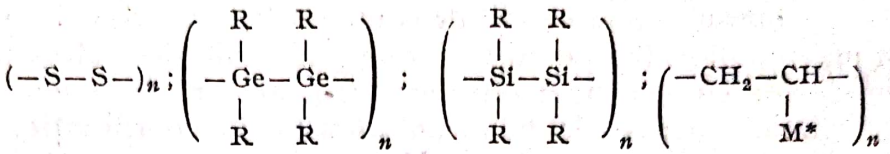
M—substituentul.

Tabela 20

Tipuri de polimeri elementorganici homo- și heterocatenari [13]

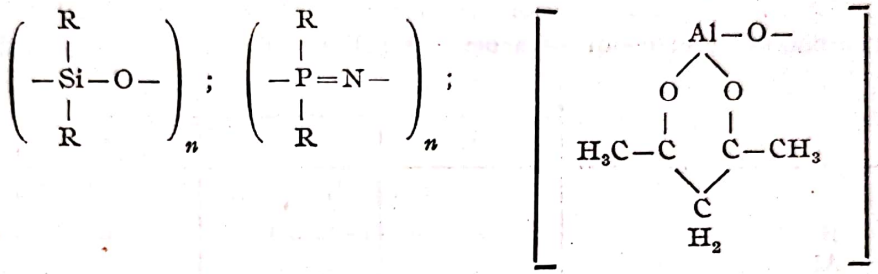
Homocatenari

Polimeri conținînd un singur element în lanțul de bază:

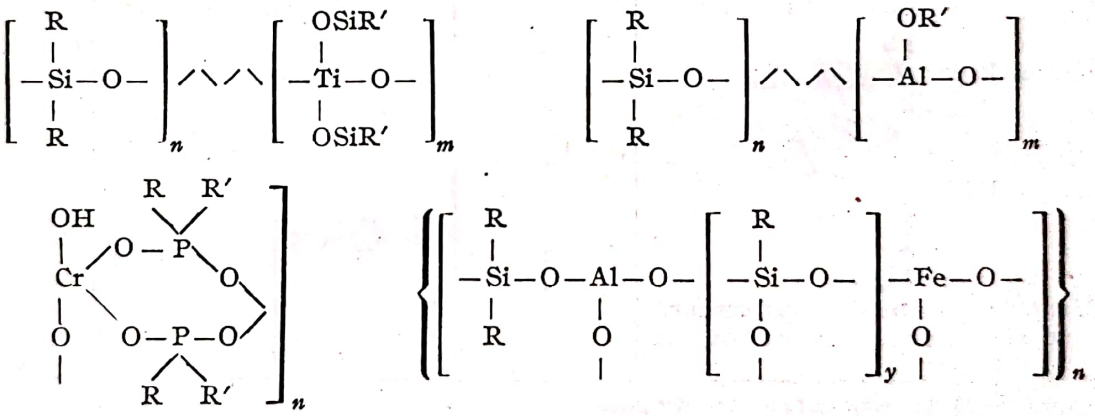


Heterocatenari

Polimeri conținînd două elemente în lanțul de bază:



Polimeri conținînd 3 sau mai multe elemente în lanțul de bază:



* M-element

Alți polimeri elementorganici homocateñari sînt cei de tipul —M—, cei
|
R

mai cunoscuți fiind ai siliciului, germaniului, staniului, azotului, fosforului, arseniului, stibiului, sulfului, caracterizați în genere ca substanțe nestabile și cu masă moleculară redusă.

A doua grupă importantă este cea a combinațiilor macromoleculare elementorganice heterocatenare, a căror formă generală a fost deja exprimată: $[-M-I-]_n$. Aceasta este mai numeroasă și include majoritatea combinațiilor elementorganice cunoscute astăzi.

Scanned with OKEN Scanner

Toate elementele capabile într-un fel sau altul să ia parte la formarea macromoleculelor se pot împărţi în două mari categorii: prima conţine acele elemente ce participă la formarea lanţului principal, a doua pe cele ce încadrează catena. Primele sînt polivalente şi alcătuiesc catenele macromoleculare, legîndu-se unele de altele, cu alte elemente, sau cu grupe de elemente.

Deşi pare posibil un număr enorm de combinaţii, cele capabile să conducă la compuşi macromoleculari cu lanţuri anorganice sînt doar cîteva. Oxigenul, azotul sînt elementele cele mai obişnuite (L), alături de o serie de liganzi complecşi organici ce stau la baza polimerilor de coordinaţie, care oferă posibilitatea încatenării cu cele de tip M, care la rîndul lor sînt de asemenea limitate ca număr: Si , B, Ti şi Al sînt cele mai frecvent întîlnite. Tabela 21 conţine combinaţii de elemente cel mai frecvent întîlnite ce stau la baza polimerilor de tip $[-M-L-]_n$.

Tabela 21

Combinaţii de elemente ce generează polimeri de tip $(-M-L-)_n$ [13]

	L			
	M	O	N	Alte elemente
Grupa III				
B		+[1]	+	
Al	+	+	+	P
Grupa IV				
Si	+	+	+	
Ge	+	+		
Sn		+		
Pb		+		
Grupa V				
P	+	+	+	
As	+	+	+	B
Sb	+	+	+	
Grupa VI				
S	+	+	+	
Se	+	+	+	
Te	+	+	+	
Metalele de tranziţie care formează alcoxizi polimeri şi carboxilaţi		+		

[1] Combinaţiile elementare menţionate
[2] M=L — se formează polimeri homocatenari de tip $(-M-M-)_n$

Elementele care încadrează catena macromoleculei sînt monovalente. Printre acestea se numără: hidrogenul, fluorul, clorul, bromul, iodul, etc.

De asemenea grupările care participă la alcătuirea polimerilor elementorganici se pot împărţi în grupe ce intră în constituţia catenei principale şi grupe ce-o încadrează. Din prima categorie fac parte:

şi din cea de a doua:

$-CH_3$; $-CF_3$; $-SiR_3$; $-NR_2$; $-OR$; $-SR$, etc.

2

CAPACITATEA ELEMENTELOR DE A FORMA POLIMERI ELEMENTORGANICI

Căile ce conduc la obţinerea compuşilor macromoleculari cu lanţuri anorganice sînt numeroase, pe de o parte, datorită numărului mare de elemente ce pot fi utilizate în acest scop, iar pe de altă parte datorită diversităţii legăturilor chimice ce pot rezulta la obţinerea lor. În formarea acestor compuşi două tipuri de legături chimice joacă un rol important: cel covalent şi cel coordinativ.

S-a constatat că în procesul de sinteză a polimerilor anorganici ciclici sau catenari, încadraţi cu radicali organici sau grupe elementorganice, combinaţiile homociclice nu îndeplinesc un rol important, iar polimerii homocatenari obţinuţi nu se caracterizează prin grade de polimerizare ridicate. Capacitatea carbonului de a forma combinaţii homociclice sau homocatenare stabile îl diferenţiază esenţial de celelalte elemente şi chiar de metaloidele din aceeaşi grupă a sistemului periodic.

Cercetînd valorile energiilor de legătură pentru o serie de elemente se constată că energia legăturii C—C este mai mare decît cea M—M, pentru alte elemente, iar pe de altă parte prima este mai inertă decît cea de a doua (tabela 22).

Tabela 22

Energia legăturii M—M, kcal/mol [12]

Legătura	Energia de legătură			Legătura	Energia de legătură		
	[14]	[15]	[16]		[14]	[15]	[16]
C—C	83,1	66,2	64	As—As	32,1	35	38
Si—Si	42,2	45	50	Sb—Sb	30,2	29	34
Ge—Ge	37,6	45	40	S—S	50,9	54	50
N—N	38,4	21	32	Se—Se	44,0	41	42

Carbonul formează diferite tipuri de molecule înlănţuite — liniare, ramificate, reticulate, ciclice, în timp ce, pentru alte elemente (atît metale cît şi metaloide) formarea macromoleculelor homocatenare nu este caracteristică. Se cunosc doar lanţuri scurte avînd la bază legături M—M.

Spre exemplu, cea mai lungă macromoleculă de siliciu cunoscută este cea în care se încatenează prin legături directe 25 atomi de siliciu ($Si_{25}Cl_{52}$); de obicei sînt mai scurte, ca: $Si_{10}F_{11}$, Si_4Br_{10}, Si_6H_{14}, sau dacă intervin şi radicali organici $Si_9(C_6H_5)_{16}\cdot(CH_3)_4$ [12]. Încercări de a realiza polimer

elementorganici homocatenari cu ajutorul altor elemente au condus de fiecare dată la obținerea unor lanțuri de lungimi nesatisfăcătoare. În cadrul polimerilor elementorganici heterocatenari posibilitățile sînt mult mai largi, chiar comparativ cu chimia carbonului, dar totuși limitate de capacitatea elementelor de a forma prin interacțiune reciprocă molecule ciclice sau catenare. Această capacitate este determinată de particularitățile lor structurale, determinate în principal de aranjamentul electronic. Un rol esențial îl îndeplinesc în acest sens electronegativitatea elementelor și hibridizarea electronică a atomilor.

În scara electronegativității (tabela 23), atomul de carbon ocupă o poziție intermediară, între elementul cu electronegativitate maximă — fluorul ($X_F = 4{,}0$) și cel cu electropozitivitate maximă Cs ($X_{Cs} = 0{,}8$), ceea ce determină capacitatea sa de a da relativ cu aceeași ușurință atît ioni pozitivi cît și negativi, de a fi puțin expus atît atacului electrofil cît și nucleofil, încatenările sale caracterizîndu-se din acest motiv, prin deosebită stabilitate comparativ cu a celorlalte elemente.

Tabela permite o concluzie mai generală și anume că elementele cu electronegativitate superioară carbonului, generează homocatene sau cicluri mai puțin stabile, datorită tendinței lor electronacceptoare mai accentuate; dar și în cazul invers, pentru elementele care au electronegativități inferioare, celei caracteristice atomului de carbon, stabilitatea lanțului M—M, se reduce de asemenea, de această dată ca urmare a tendinței electronodonoare crescute a elementului. Astfel legăturile B—B, Si—Si, P—P, As—As, Ge—Ge, se oxidează ușor și sînt mai instabile decît legătura C—C.

Stabilitatea legăturilor dintre elemente, avînd electronegativități superioare sau inferioare carbonului, este determinată în principal de posibilitatea compensării celor două tendințe contradictorii caracteristice elementului constituent al lanțului — de a accepta sau dona electroni.

Comparînd valorile medii ale electronegativităților specifice perechilor de elemente —M—L—, conlucrînd la alcătuirea lanțului, rezultă că pentru cele mai numeroase dintre ele acestea se apropie de electronegativitatea atomului de carbon. I. Haiduc [17, 18] arată că heterociclurile și polimerii anorganici, încadrați de grupe organice, formate prin asemenea succesiuni (—M—L—), prezintă valori medii ale electronegativității cuprinse în intervalul 0,35—0,40 unități din electronegativitatea carbonului. Este cazul caracteristic al următoarelor perechi de elemente:

B—N	Al—N	Si—N	Ge—N	Ti—N	Sn—N	(Pb—N)
B—O	Al—O	Si—O	Ge—O	Ti—O	Sn—O	Pb—O
B—S	(Al—S)	Si—S	Ge—S	(Ti—S)	Sn—S	Pb—S
P—N	As—N	(Sb—N)	S—N	Se—N	—	—
P—O	As—O	Sb—O	—	Se—O	Mo—O	W—O
P—S	As—S	Sb—S	S—S	Se—S	—	—

Toate aceste perechi, cu excepția celor închise în paranteze, conform datelor din literatură, aparținînd lui K. A. Andrianov, F. G. A. Stone și I. Haiduc [8, 9, 12, 18, 19] sînt capabile să formeze cicluri sau polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 23

Electronegativitatea elementelor în scara lui Pauling [11]

Li 1,0	Be 1,5	B 2,0											C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5											Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,8	Zn 1,9	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	J 2,5
Cs 0,8	Ba 0,9	La-Lu 1,1—1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,8	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np-No 1,3										

Scanned with OKEN Scanner

Alături de valoarea electronegativităţii, importantă pentru realizarea lanţurilor de tip $[-M-L-]_n$ este şi hibridizarea norului electronic al elementului, deja amintită. Aceasta determină numărul şi caracterul legăturilor chimice, prezenţa sau absenţa electronilor neînperecheaţi, a orbitelor libere, numărul de coordinaţie al elementului. Acesta din urmă reprezentînd numărul de atomi ai elementului L, capabil să se unească cu atomii M, este hotărît însă în mare măsură şi de factorul steric, mai precis de raportul volumelor atomilor daţi.

Ciclurile anorganice şi lanţurile moleculare rezultă prin succesiunea a cel puţin două elemente de electronegativităţi diferite mai mari decît ale carbonului (oxigen, azot), mai mici ca ale acestuia — Pb, Ti, As, Sb sau apropiate S şi Se, acest fapt influenţînd hotărîtor tipul legăturilor pe care le generează prin interacţiuni reciproce.

Astfel elementele electronegative — oxigenul şi azotul, caracterizate prin următoarea structură a stratului electronic de valenţă:

oxigen	$2s^2$	$\underline{\overline{\downarrow\uparrow}}$	$2p^4$	$\underline{\overline{\downarrow\uparrow}\,\overline{\downarrow}\,\overline{\downarrow}}$
azot	$2s^2$	$\underline{\overline{\downarrow\uparrow}}$	$2p^3$	$\overline{\downarrow}\,\overline{\downarrow}\,\overline{\downarrow}$

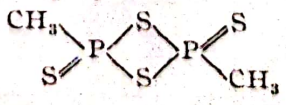
formează legături chimice cu ajutorul orbitalelor *p*, preferenţial covalente şi realizează între ele un unghi de 90°. În acelaşi timp ele păstrează perechi de electroni liberi, ceea ce le conferă capacitatea formării suplimentare a legăturilor de coordinaţie sau a delocalizărilor intramoleculare, utilizînd orbitalele libere ale elementului cu care se leagă, manifestînd de data aceasta o hibridizare parţială, care determină creşterea unghiului de valenţă peste 90°.

S-au constatat la heterociclurile anorganice, variaţii într-un domeniu larg ale unghiurilor de valenţă ale O< sau N< şi anume între 112°±4° în *trimetil borazol* [20] şi 142,5° în *octametilciclotetrasiloxan* [21] în cazul oxigenului sau de la 91,7°±2° în N— *bis* — (trimetilsilil) *tetrametilciclodisilazan* [22] la 131° în *octaclorciclotetrafosfazen* [23] şi *octametilciclotetrafosfazen* [24] la azot, dovedind fie delocalizarea electronilor pari liberi sau antrenarea lor în actul hibridizării parţiale cu orbitalele *p*, ale altor elemente.

Datorită capacităţii de a-şi modifica unghiul de valenţă oxigenul, azotul şi sulful prezintă posibilităţi mari de a forma şi polimeri heterociclici şi heterocatenari cu numeroase elemente de electronegativitate redusă.

Sulful şi seleniul, de electronegativitate comparabilă cu a carbonului se manifestă ca elemente bivalente, distribuţia caracteristică a electronilor în stratul exterior fiind ns^2 şi np^6.

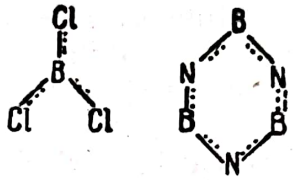
Ca şi în cazul precedent şi aceste elemente prezintă capacitatea de a-şi modifica unghiul de valenţă, dar într-un mod particular. În stare bivalentă, valoarea unghiului acestor elemente atinge 90° ca în cazul H_2S, dar poate coborî la 75° în *tetrametilciclodisililtian*, sau creşte la 107° în *octacicluri* (S_8). La sulf se constată o tendinţă accentuată de a-şi micşora unghiul de valenţă sub 90° formînd compuşi ca:



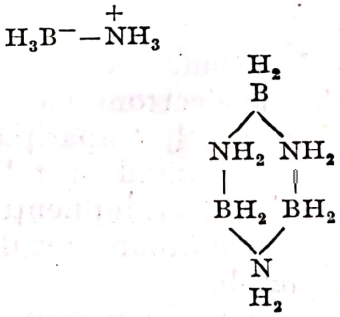
în care unghiul este 84° [25]. Aceeaşi tendinţă se observă şi la ciclurile din patru termeni, care se formează însă cu condiţia participării unor atomi de natura borului, siliciului, fosforului; nu se cunosc asemenea cicluri cu oxigen (excluzîndu-i pe cei de coordinaţie) şi doar unul singur cu azotul $-S_2N_2$.

Vom examina în continuare succint, problema realizării hibridizării la elementele mai electropozitive decît carbonul, tot pe baza dispunerii lor relative în sistemul periodic al elementelor.

Atomii elementelor grupei III-a, se caracterizează în compuşii lor prin hibridizări sp^2 sau sp^3, rămînînd o orbită p liberă care poate accepta perechi de electroni neparticipanţi. În cazul borului aceasta se poate realiza pe două căi: fie prin delocalizarea în interiorul moleculei, a electronilor pari neparticipanţi ai atomului, aparţinînd elementului cu care se uneşte, avînd ca rezultat formarea legăturilor π suplimentare:



sau a monomerilor de coordinaţie şi a compuşilor ciclici, favorizată de existenţa hibridizării sp^3 însoţită de apariţia legăturilor σ suplimentare, între bor şi elementele legate de el:



Celelalte elemente ale grupei — aluminiul, galiul, indiul şi taliul prezintă capacitate mai mare de utilizare a orbitalelor p libere, ceea ce determină capacitatea lor de a genera compuşi în care numărul lor de coordinaţie este 4 sau chiar 6, atunci cînd se folosesc suplimentar şi orbitale d, avînd ca rezultat formarea ciclurilor de coordinare şi a lanţurilor macromoleculare care se întîlnesc în complecşi sau polichelaţi.

Elementele aparţinînd grupei a IV-a posedă patru electroni liberi în norul electronic de valenţă. Analizînd compoziţia acestei grupe se constată că atomul de carbon prezintă o serie de particularităţi. Astfel, în realizarea compuşilor săi chimici se manifestă trei tipuri de hibridizare: sp^3 — 4 legături, dispunere tetraedrică, sp^2 — trei legături, dispunere triunghiulară + 1

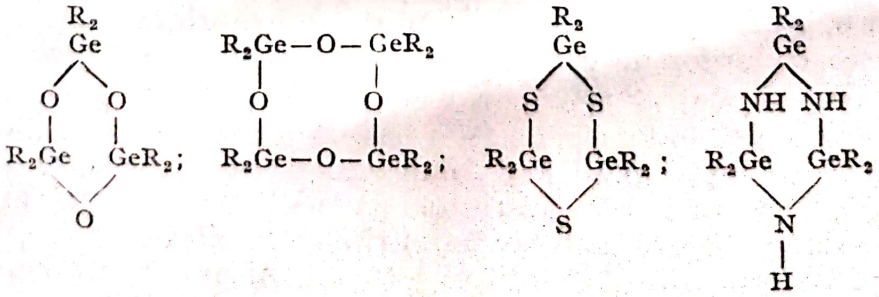
legătură π, *sp* — 2 legături — dispunere liniară + 2 legături π. Carbonul nu posedă orbitale *d*, de unde rezultă că în compuşii hibrizi el foloseşte toţi electronii de valenţă şi toate orbitalele.

Celelalte elemente ale subgrupei principale (Si, Ge, Sn, Pb), în aceeaşi stare de valenţă, prezintă o serie de caracteristici ce le diferenţiază de carbon. Astfel posedă orbitale *d* libere, iar cei patru electroni de valenţă participă la hibridizarea sp^3, asigurînd formă tetraedrică compuşilor rezultaţi. Tendinţa formării legăturilor π este neînsemnată deci Si, Ge, Sn, Pb, nu vor forma monomeri stabili conţinînd duble legături de tip Si=E; Ge=E; Sn=E; Pb=E, legăturile hibride *sp* şi sp^2 nefiindu-le caracteristice. Datorită instabilităţii compuşilor hibrizi de tip *sp* şi sp^2 formele de tipul R_2SiO, R_2SiNR' şi R_2SiS polimerizează [7, 8, 17, 19, 26].

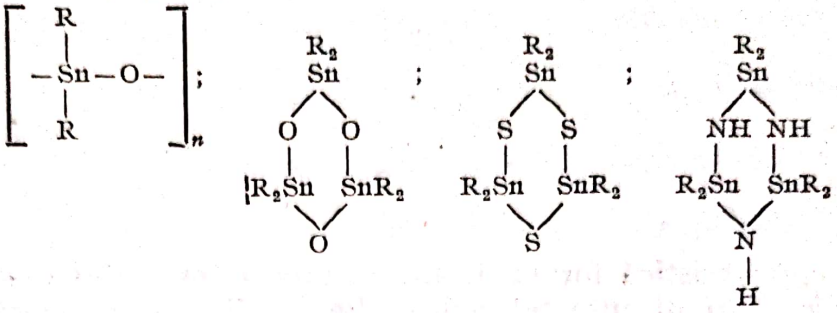
Pe de altă parte prezenţa a cinci orbitale *d* libere la siliciu principial ar permite formarea a încă 5 legături coordinative prin completarea cu perechi de electroni liberi ai altui element, dar acest fenomen este puternic condiţionat steric. Astfel cînd dimensiunile elementului cu care interacţionează sînt suficient de mici, este posibilă realizarea la siliciu a numărului de coordinaţie 6, ca în anionul SiF_6^{-2} sau în anumiţi complecşi ai SiF_4 cu amine. Pe măsura creşterii dimensiunilor ligandului, numărul de coordinaţie al acestui element se micşorează astfel că ionul $SiCl_6^-$ este instabil, iar analogul său cu bromul, practic inexistent. Dar siliciul manifestă numărul de coordinaţie 5 în complecşii intermediari [27] fapt deosebit de important pentru chimia ciclurilor şi polimerilor care conţin acest element. În raport cu oxigenul, siliciul prezintă numărul de coordinaţie 4, dar în anumiţi complecşi, mai rar întîlniţi acesta este 6 aşa cum se întîmplă de exemplu în *acetilacetonaţii complecşi* [28].

Existenţa orbitalelor *d* libere la atomul de siliciu permite delocalizarea în interiorul moleculei a perechilor de electroni liberi de la atomii de oxigen, azot, clor legaţi de siliciu, avînd ca rezultat apariţia legăturilor duble între asemenea perechi de elemente şi îndeplinind un rol determinant în chimia polimerilor şi a ciclurilor anorganice întrucît influenţează stabilitatea termică a acestor compuşi. Concluzii asemănătoare rezultă şi pentru celelalte elemente — germaniu, staniu, plumb.

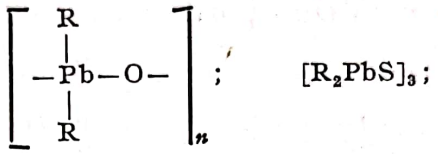
Compuşii de tip R_2GeO, R_2GeNR' sau R_2GeS nu prezintă monomeri ci aşa cum îi caracterizează literatura de specialitate sînt polimeri cu grad redus de polimerizare. [29, 30]:



Compușii staniului de tip R_2SnO, R_2SnS, $R_2SnR'N$ sînt de asemenea macromoleculari [31, 32]:

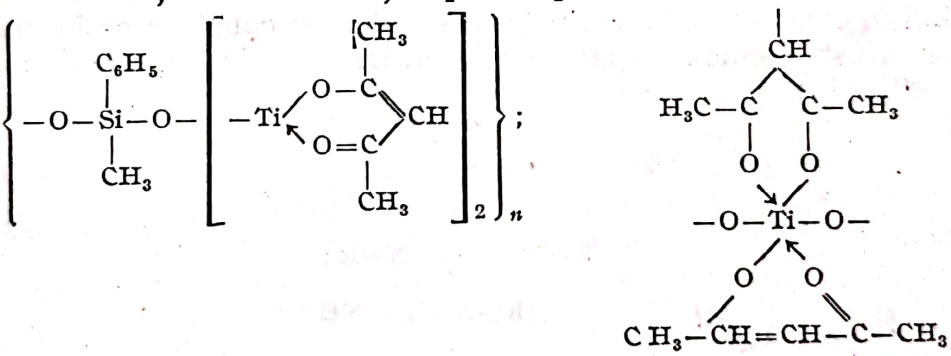


Combinațiile asemănătoare ale plumbului: R_2PbO, R_2PbS și R_2PbNR' sînt încă puțin studiate [32, 33]:

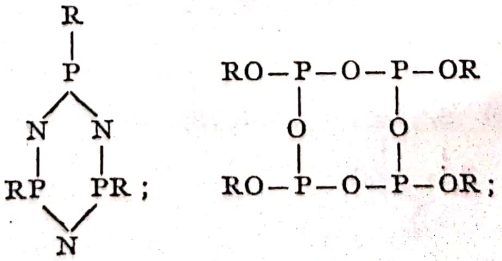


$[R_2PbS]_3$;

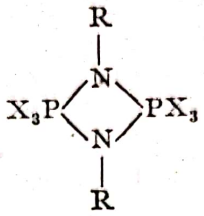
Titanul, zirconiul și hafniul sînt elemente tranziționale ale acestei grupe și în structura lor electronică, orbitalele *d* joacă un rol foarte important. Numărul de coordinație este de obicei 6 și în unele cazuri chiar 8, de aceea compușilor macromoleculari ai acestor elemente le revin particularități proprii. Cînd titanul manifestă numărul de coordinație 6 el formează compuși policiclici denumiți de coordinație [34, 35]:



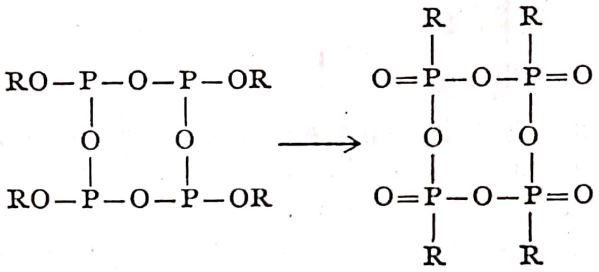
Elementele grupelor V a sistemului periodic au 5 electroni de valență pe ultima orbită și se manifestă ca tri- sau pentavalente. Fosforul, arsenul și stibiul prezintă hibridizări de tip p^3, sp^3, sp^3d, prima formă jucînd un rol neînsemnat în chimia polimerilor anorganici întrucît se cunoaște doar un număr redus de compuși macromoleculari și cicluri ale fosforului trivalent [36, 37]:



Starea hibridă sp^3d este de asemenea foarte rar întîlnită şi cunoscută doar în unele combinaţii ciclice ale fosforului de tipul [38, 39]:



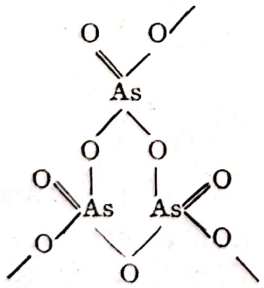
Cea mai caracteristică formă de hibridizare a fosforului este sp^3, corespunzîndu-i legături dispuse tetraedric. Ea implică patru electroni la formarea legăturilor, al cincilea fiind de proveniență d. Contribuie la constituirea unei duble legături. Stabilitatea mai pronunţată a formei hibride sp^3, comparativ cu p^3 favorizează transpoziţia A r b u z o v la atomul de fosfor:

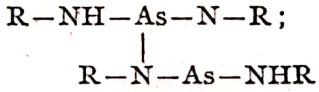


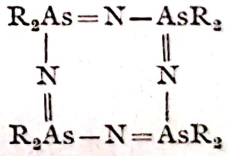
[2—1]

care are drept rezultat schimbarea stării de hibridizare.

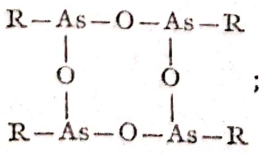
Trecînd în continuare la compuşii arsenului se constată că în majoritatea cazurilor acest element apare cu legături hibride $p^3(As^{3+})$ şi $sp^3(As^{5+})$ [9, 17, 40, 41]:

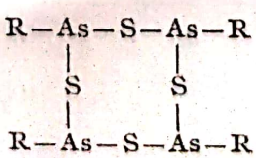


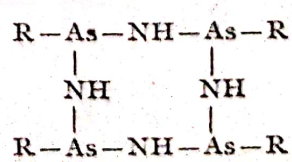




Tipurile RAsO, RAsS, RAsNR′ se prezintă de obicei ca dimeri sau trimeri [42, 43]:







Dintre elementele grupei a IV-a se remarcă, în privinţa capacităţii de a forma polimeri, în mod deosebit sulful şi seleniul ce se manifestă ca bi-, tetra- sau hexavalenţi şi se prezintă obişnuit în stările de hibridizare ns^2, np^4.

Se constată că elementele netranziţionale pot fi împărţite în patru grupe şi anume:

— care după hibridizare nu prezintă orbitale libere şi nici electroni pari neparticipanţi (carbonul);

— care după hibridizare se caracterizează prin perechi de electroni neparticipanţi (azot, oxigen);

— care după hibridizare posedă orbitale libere *(p)*(bor, aluminiu), *(d)* (siliciu, germaniu);

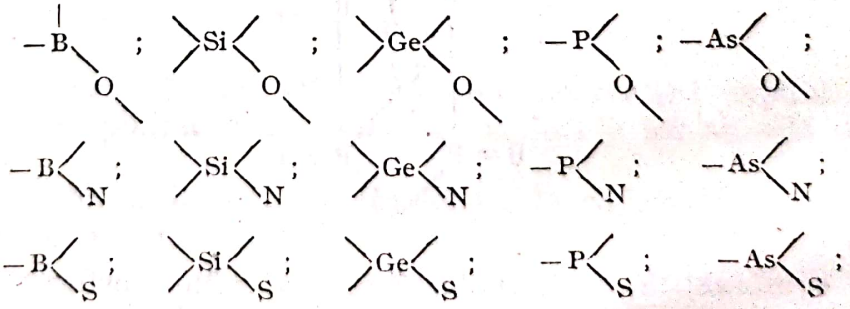
— care după hibridizare au orbitale libere şi perechi de electroni neparticipanţi — fosfor, arseniu, stibiu, sulf, seleniu, telur, etc.

Toate elementele tranziţionale, se caracterizează prin orbitale libere, de aceea manifestă tendinţe de a forma cicluri coordinative sau compuşi macromoleculari.

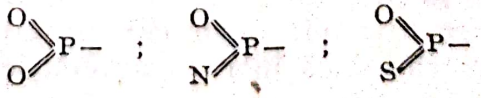
Din cele discutate se deduce că fiecare element participă la formarea ciclurilor anorganice sau a catenelor macromoleculare cu starea sa hibridă cea mai stabilă. Astfel se explică instabilitatea legăturilor multiple ale unor elemente ca oxigenul, azotul, sulful şi tot astfel se explică imposibilitatea sintezei unui compus care să conţină una din următoarele duble legături:

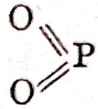
$-B=O$	$>Si=O$	$>Ge=O$	$-P=O$	$-As=O$
$-B=N$	$>Si=N$	$>Ge=N$	$-P=N$	$-As=N$
$-B=S$	$>Si=S$	$>Ge=S$	$-P=S$	$-As=S$

Precum s-a mai subliniat, pentru formarea acestor legături borul, fosforul (III), arsenul (III) s-ar manifesta în stări hibride necaracteristice lor *sp* sau p^2. La fel germaniul şi siliciul. Încercările de a obţine monomeri conţinînd grupele de mai sus s-au finalizat în toate cazurile cu produse ciclice sau macromoleculare caracterizate prin unităţi structurale de forma:

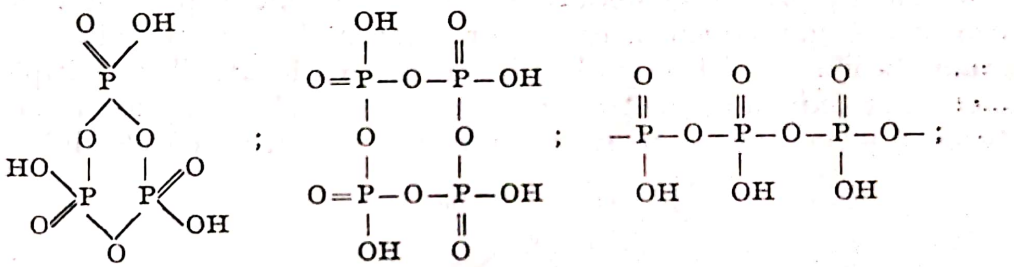


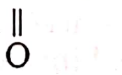
Hibridizarea electronică facilitează de asemenea explicarea instabilităţii grupărilor de tip:

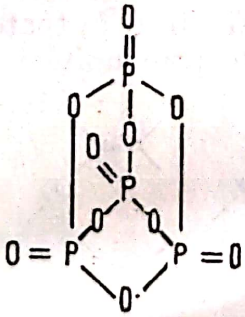


în care atomii de fosfor intervin cu starea hibridă necaracteristică sp^2. Polimerizarea acestor monomeri se produce prin hibridizare sp^3, cea mai stabilă pentru starea de pentavalență. Astfel se explică de ce acidul metafosforic și sărurile sale nu există în formă monomeră:  , ci numai în formă ciclică sau liniară. Tendința mare de polimerizare a acidului metafosforic și a sărurilor sale este explicabilă prin necesitatea completării numărului de coordinație caracteristic. E bine cunoscut, că în funcție de atomii cu care se leagă, fiecare element prezintă un număr de coordinare caracteristic pe care tinde să-l realizeze formînd combinații simple sau macromoleculare.

Astfel, fosforul realizează în combinațiile sale cu oxigenul cifra de coordinație 4, dar în acidul metafosforic monomer, este înconjurat de 3 atomi de oxigen; din necesitatea realizării numărului de coordinație caracteristic acest compus polimerizează fie ciclic, fie sub forma unor macromolecule liniare, trecînd de la hibridizarea s^2p^2 la sp^3:



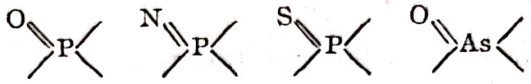
Astfel se explică și tendința puternică de polimerizare a unor monomeri anorganici de forma  :

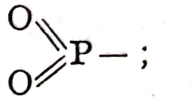


În toate combinațiile macromoleculare sau ciclice fosforul manifestă un număr de coordinație depășind cu o unitate pe cel al monomerului corespunzător, ceea ce dă posibilitatea formulării condiției de bază ca o combinație de această natură să fie polimerizabilă și anume: ea trebuie să posede un număr de coordinare mai mic decît cel caracteristic, fiind valabilă în aceeași măsură și reciproca: dacă într-o combinație simplă elementele și-au

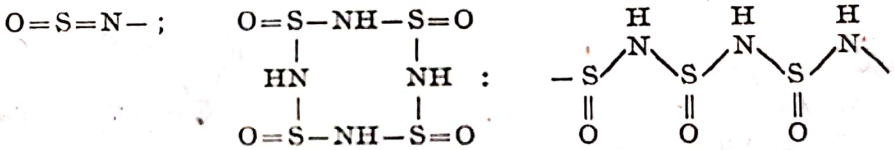
realizat numărul de coordinare caracteristic, chiar dacă conţin duble legături ele. nu polimerizează. Este cazul acidului ortofosforic care conţine grupa O=P. Se mai cunosc de asemenea numeroşi compuşi nesaturaţi, nepolimerizabili: P=O, P=N, P=S, As=O, As=S, caracterizaţi prin starea hibridă de bază sp^3.

Alte combinaţii de forma:

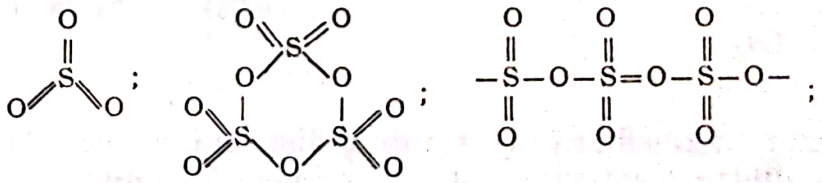


aflîndu-se în starea hibridă sp^3d de minimă stabilitate nu polimerizează. În sfîrşit compuşii conţinînd grupările  realizînd hibridizarea cea mai caracteristică şi stabilă de tip sp^3 îşi desfac dublele legături şi conduc la macromolecule.

Luînd cîteva exemple dintre combinaţiile sulfului sau seleniului, se constată că la stări de valenţă şi hibridizare determinate, acestea oferă structuri monomere conţinînd duble legături şi respectiv analogi ciclici şi macromoleculari. Astfel în cazul sulfului tetravalent, se cunosc următoarele forme, deşi starea hibridă a elementului în monomeri şi polimeri nu este aceeaşi:



Sulful hexavalent, avînd starea hibridă cea mai stabilă sp^3 poate trece din cea sp^2d caracteristică trioxidului de sulf monomer, în formă polimeră, formînd trimerul ciclic şi catene liniare [44]:



Stabilitatea stării hibride sp^3 a sulfului hexavalent explică de ce sulfonele R_2SO_2 nu polimerizează deşi în molecula lor se află două duble legături.

Din toate consideraţiile făcute cu privire la capacitatea elementelor de a forma compuşi macromoleculari rezultă o serie de concluzii importante privind posibilităţile de sinteză ale polimerilor cu lanţuri principale anorganice, încadrate cu grupe organice sau elementorganice. Pare esenţială punerea la punct a metodelor de sinteză care asigură formarea moleculelor catenare prin succesiunea a două sau mai multe elemente, de electronegativităţi diferite şi manifestînd pentru formarea legăturilor —M—L— forma de hibridizare cea mai stabilă. Cele două elemente participante la alcătui-

Scanned with OKEN Scanner

rea lanţului se selecţionează în aşa fel încît unul să fie mai electropozitiv, iar cel de al doilea mai electronegativ decît atomul de carbon. Aceasta va conferi un caracter polar legăturilor M—L (sau parţial ionic), ridicînd energia de legătură comparativ cu cea ipotetic covalentă conform ecuaţiei [16]:

$$D_{npM-L} = D_{npM} + D_{npL} + 23{,}06(X_M - X_L)^2, \qquad [2-2]$$

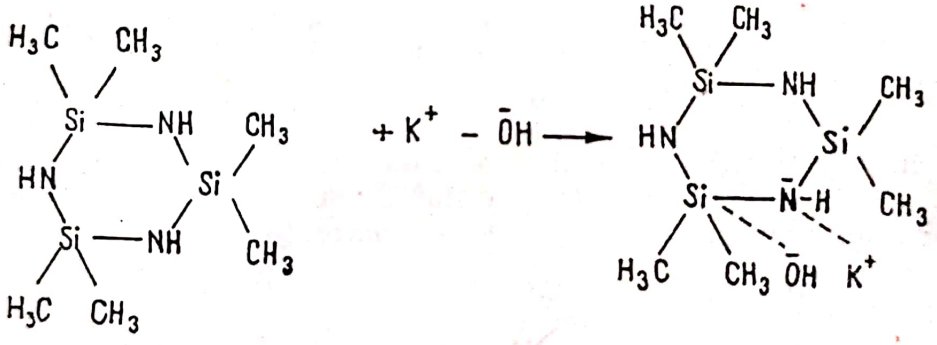
în care: D_{npM-L} — energia legăturii polare:

D_{npM} şi D_{npL} — „contribuţia nepolară" respectiv a elementelor M şi L la energia de legătură;

X_M şi X_L — electronegativitatea elementelor M şi L din scara lui Pauling.

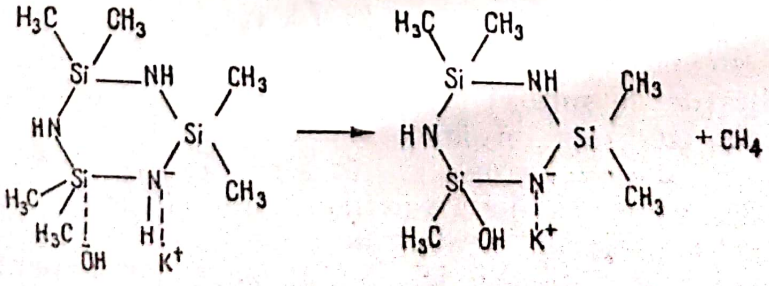
Crescînd diferenţa electronegativităţilor elementelor M şi L, creşte caracterul polar al legăturilor, invers, reducînd această diferenţă ele se vor apropia de caracterul covalent. A doua condiţie esenţială ce trebuie respectată este ca elementele M şi L, constituente ale unităţilor structurale să se afle în starea lor hibridă cea mai caracteristică

Un exemplu ilustrînd cele expuse este sinteza polimerilor conţinînd legături siliciu-azot, obţinuţi prin polimerizarea *dimetilciclosilazanilor* [45]:



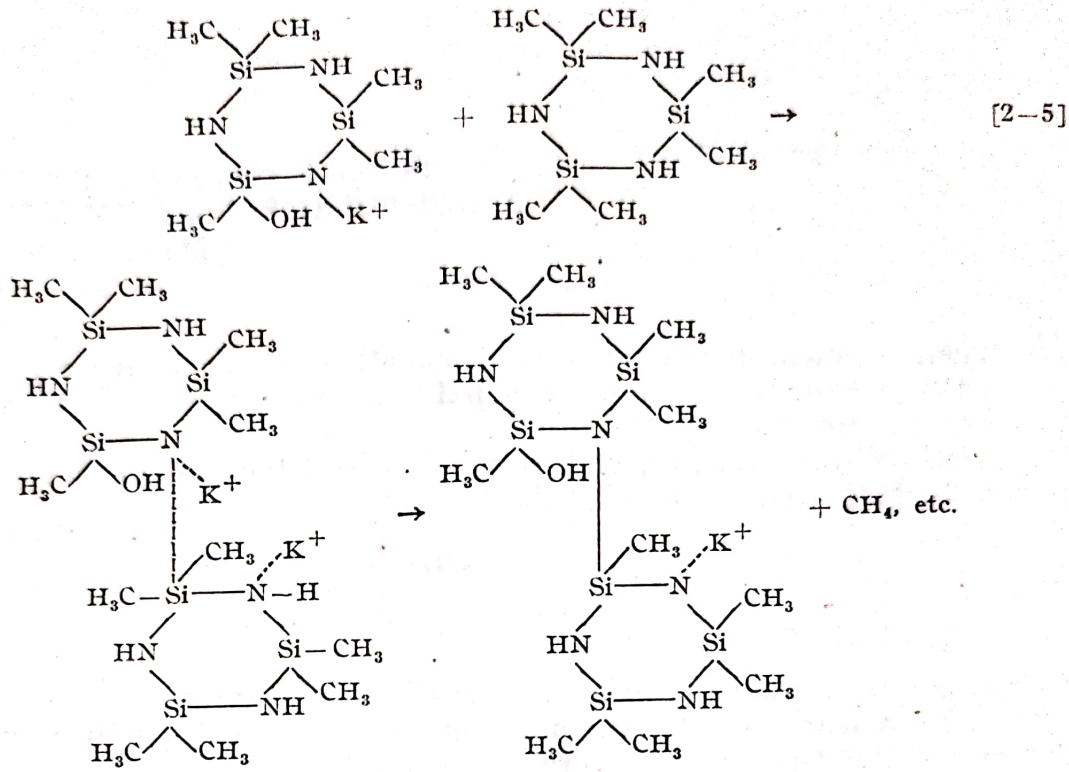
[2—3]

În complexul intermediar format, prin redistribuirea densităţii electronice, slăbeşte una dintre legăturile Si-C, se scindează metan generînd un ion încărcat negativ:



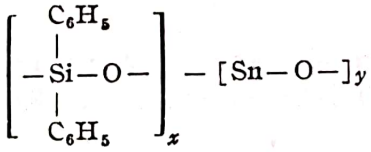
[2—4]

Procesul ulterior, decurge fără coordinarea ionilor ciclosilazanilor, conform ecuației:



[2—5]

S-au obținut de asemenea polimeri care alături de legături Si-O conțin și legături Sn-O [46]:



Analog rezultă oligomeri de tip *dialchil* (aril) *dehidroxisilani* [47] sau *poli(organoplumbsiloxani)* [48].

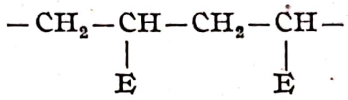
În sfîrșit pentru realizarea lanțurilor macromoleculare de dimensiuni mari prezintă deosebită importanță factorul steric, mai ales atunci cînd radicalii organici sau grupările elementorganice ce încadrează lanțul principal sînt de mare volum.

3

METODE GENERALE DE SINTEZĂ A COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ELEMENTORGANICI

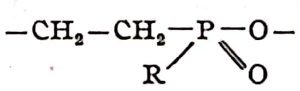
Polimerii elementorganici, pot fi clasificați după V. V. Korșak[49], în funcție de structura lanțului principal și natura chimică a substituienților laterali în următoarele trei grupe:

1). *Polimeri carbocatenari*, constituiți dintr-o catenă organică principală și substituenți elementorganici de forma:

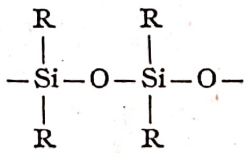


unde E atomi de fluor sau grupe *trimetilsilil, fosfinoxidice.*

2) *Polimeri heterocatenari*, ce conțin în lanțul de bază atomi de carbon, alături de alte elemente, de forma: $[-M-L-]_n$:



3) *Polimeri heterocatenari* al căror lanț principal este de natură anorganică, încadrat de grupări laterale organice. Reprezentativi sînt în acest sens *polisiloxanii:*

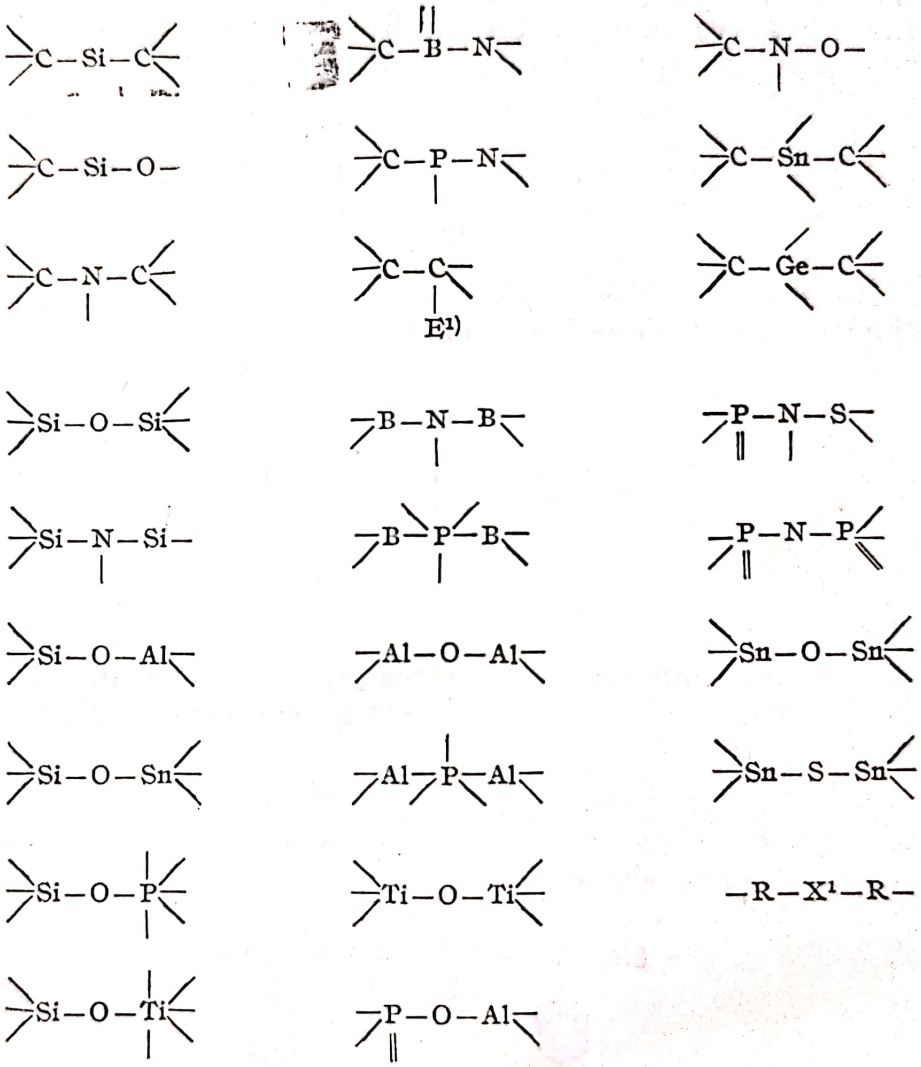


Sinteza combinațiilor macromoleculare elementorganice, se diferențiază de sinteza chimică organică obișnuită prin particularități specifice. Pentru combinațiile organice, cele mai caracteristice sînt legăturile de tip $s-p-\sigma$ și $\sigma-\pi$; la cele elementorganice, alături de acestea mai apar legături de tip *d*-orbital: $d\pi-p\pi$ și $p\pi-p\pi$, în care una sau mai multe perechi electronice neparticipante se leagă cu atomi ai elementelor, ce prezintă orbitale incomplete, de joasă energie de tip $p\pi$ sau $d\pi$. Se mai pot manifesta și alte tipuri de interacțiuni, mai puțin cunoscute ca cele din metalocene, compuși hibrizi sau polimerii de coordinație.

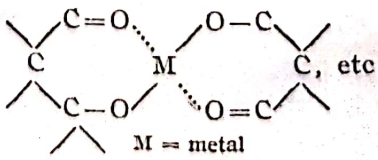
Scanned with OKEN Scanner

Legături de tip $p\pi$ se întîlnesc mai ales la elementele din a doua serie a sistemului periodic, — carbon, oxigen, azot, mai frecvente fiind cele ce rezultă prin interacţiuni $d\pi-p\pi$, dar în genere caracterizează compuşi incapabili de polimerizare. Din acest motiv marea majoritate a polimerilor elementorganici se obţin prin metoda policondensării sau polimerizării ciclurilor.

Tipurile de compuşi macromoleculari elementorganici cele mai reprezentative şi interesante ca aplicaţii sînt următoarele:

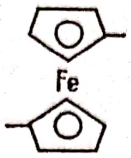


Polimeri intracomplecşi sau chelaţi:



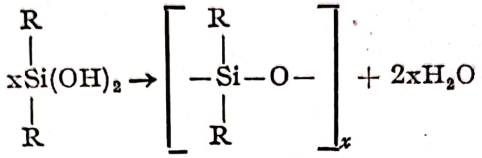
[1] E = P, Si, Sn, Ge, B, etc.; X = O, N, P, S sau metal.

sau conținînd grupe ferocen:



Metode generale de sinteză a polimerilor elementorganici homo- sau heterocatenari, pot fi grupate după cum urmează:

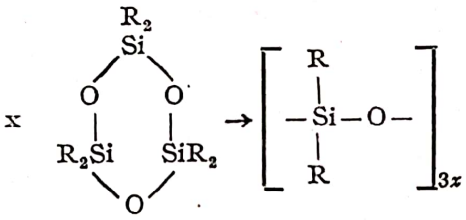
— **policondensarea** unor substanțe inițiale, caracterizate prin două grupe funcționale identice sau diferite:



[3—1]

generînd polimeri heterocatenari;

— **polimerizarea oligomerilor ciclici**

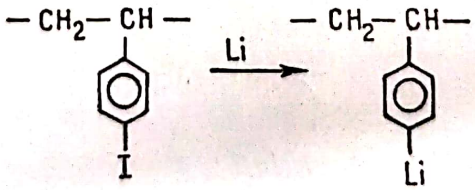


[3—2]

— **polimerizarea monomerilor nesaturați,** bazată pe desfacerea dublei legături sub acțiunea inițiatorilor sau catalizatorilor, avînd ca rezultat lanțuri carbocatenare:

$$xCF_2 = CF_2 \rightarrow [-CF_2-CF_2-]_x \qquad [3-3]$$

— **substituția** hidrogenului, halogenilor de pe lanțurile polimerilor carbocatenari, cu diferite elemente:



[3—4]

Rezultă polimeri elementorganici carbocatenari.

— **grefarea** pe un polimer preformat a monomerilor nesaturați fluorurați sau silicoorganici, conduce la obținerea copolimerilor elementorganici grefați;

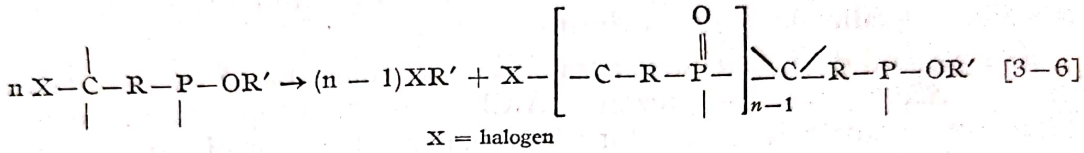
— **bloccopolimerizarea** (mai ales pe cale mecanochimică) a polimerilor sau monomerilor dintre care cel puțin unul să fie elementorganic.

Scanned with OKEN Scanner

3.1. POLICONDENSAREA

Metoda principală de sinteză a compușilor macromoleculari elementorganici, care a stat la baza obținerii majorității polimerilor silicoorganici [8], este *policondensarea*. În funcție de natura grupelor funcționale ce participă la realizarea sa, această reacție poate fi *homo-* sau *heterofuncțională*. În primul caz ambii monomeri au grupe funcționale identice, în cel de al doilea ele diferă.

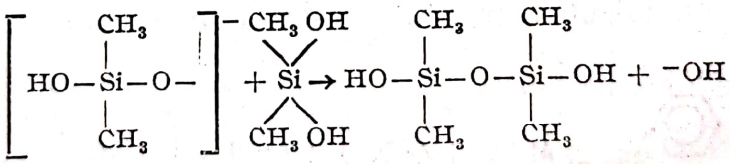
Vom ilustra posibilitățile policondensării homofuncționale, printr-o serie de exemple reprezentative. Astfel s-a condus sinteza unor polimeri organofosforici, avînd la bază transpoziția A r b u z o v [50], caracterizată prin trecerea fosforului din starea trivalentă în starea pentavalentă, conform schemei:



X = halogen [3–6]

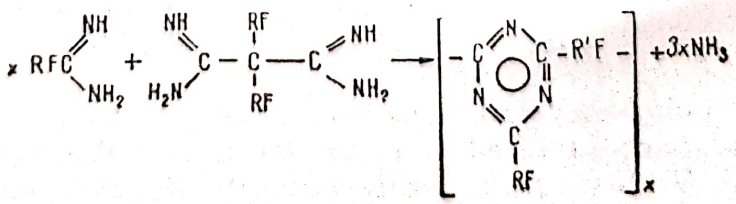
De asemenea policondensarea dimetilsilandiolului. Reacția este accelerată de catalizatori alcalini (NaOH, KOH) sau acizi (HCl) și se produce practic total, fără să manifeste caracter reversibil, căci reacția inversă de hidroliză a legăturilor siloxanice formate nu se observă. În fazele sale incipiente, atît timp cît în mediul de lucru există dimetilsilandiol $(CH_3)_2Si(OH)_2$ procesul se desfășoară după o reacție de ordinul *II*, iar la dispariția acestuia viteza scade. Acest efect se explică prin aceea că grupele —Si—O—Si— —OH prezintă o reactivitate redusă comparativ cu HO—Si—OH. Evident, efectul de inducție al celei de a doua grupări hidroxil este mai ridicat decît în cazul grupei —Si—OH.

În prezența alcaliilor, acest proces decurge după o reacție de ordinul *I* datorită atacului direct al anionului silanolat asupra moleculei silandiolului:



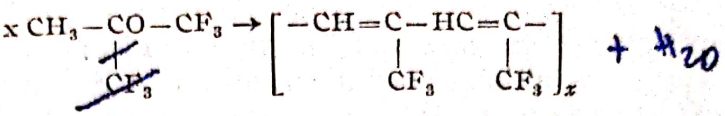
[3–7]

Prin policondensarea amestecului de mono- și diamine perfluorurate, B r a u n [51] a obținut un elastomer termostabil:



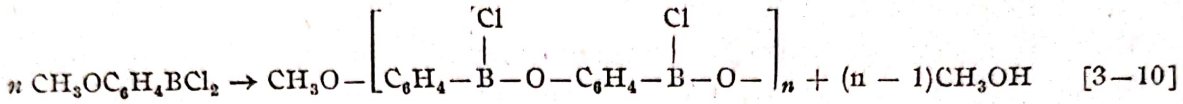
[3–8]

Karghin și colab., încălzind 1, 1, 1 trifluoracetona cu clorură de zinc sau alte cloruri a obținut un *polimer vinilenic* [52]:



[3—9]

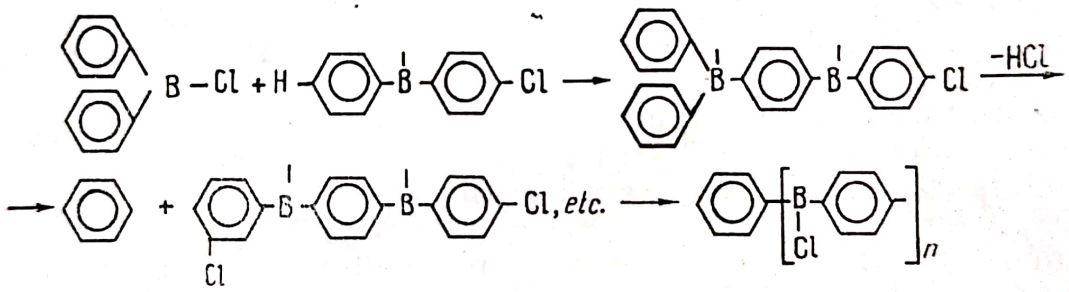
Sau un exemplu din domeniul polimerilor borului [53]:



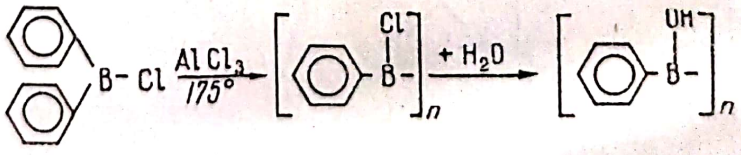
[3—10]

Reacția decurge prin încălzirea *p-metoxifenildiclorurii de bor*, la temperatura de 290—300°, cînd se produce reacția de policondensare de mai sus, alături de o alta secundară constînd în eliminarea intramoleculară a unei molecule de acid clorhidric.

Sau plecînd de la *difenilclorura de bor*, se constată că aceasta este stabilă pînă la 320°C, însă în prezenta $AlCl_3$ prezintă proprietatea de a elimina unul din resturile fenil sub formă de benzen, transformîndu-se într-un polimer, infuzibil de forma [54]:



În același mod Davidson și French [54], arată posibilitatea preparării unui polimer avînd la bază *acidul fenilboros*, utilizînd un amestec de clorură de difenilenbor și $AlCl_3$, însoțită de separarea, prin distilare a benzenului:

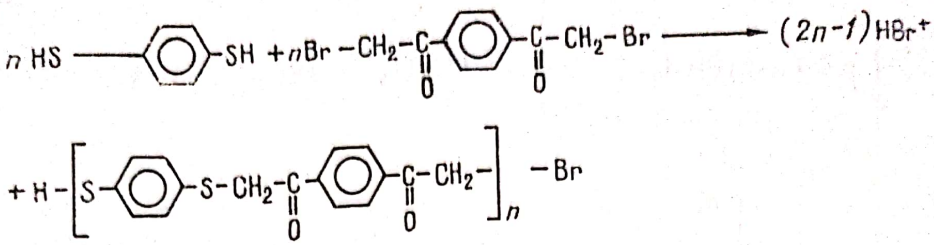


Intermediar ce n-a fost izolat

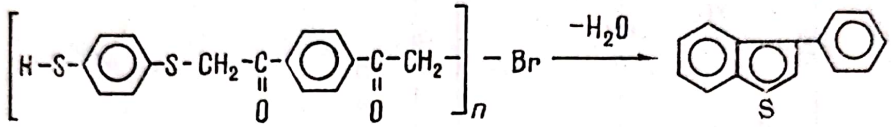
Polimer galben, termostabil cu temperatură de topire peste 400°C

Posibilitățile policondensării heterofuncționale sînt mai largi și există numeroase preocupări, urmărind mai ales obținerea polimerilor cu proprietăți speciale. V. V. Korșak, printr-o sinteză recentă, reușește policon-

densarea *α-halogenmetilcetonelor* cu ditiolii, conducînd la formarea *policetosulfurilor* [56]:



Dehidrociclizarea ulterioară a acestor polimeri conduce la obţinerea produşilor macromoleculari ce conţin în catena lor nuclee benzotiofenolice:

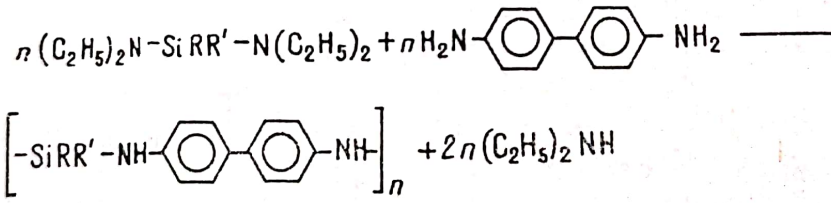


[3—14]

Policetosulfurile s-au sintetizat la temperatura de 20°, lucrînd în solvenţi aprotonici cînd se mai păstrează grupe finale active, care ulterior prin încălzirea polimerului, conduc la creşterea masei moleculare.

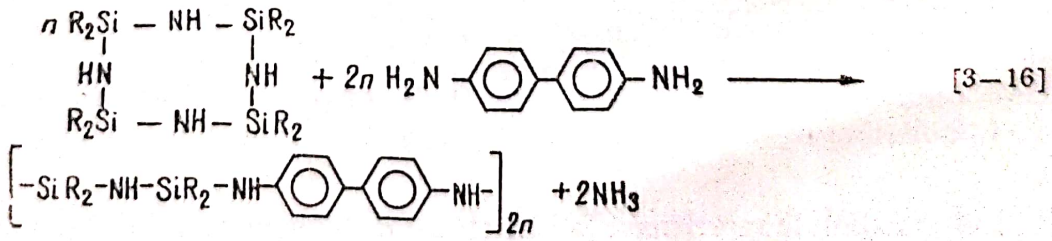
Citǎm în continuare încă cîteva exemple de policondensare heterofuncţională din chimia macromoleculară a siliciului.

Reacţia de transaminare a bis-(dietilamino)-dietilsilanului şi combinaţiilor înrudite şi octametilciclotetrasilazanului cu benzidină şi *p*-fenilendiamină, conducînd la obţinerea polimerilor după schema [57]:



[3—15]

R = CH_3; R' = H sau CH_3; R = C_2H_5; R' = H sau C_2H_5

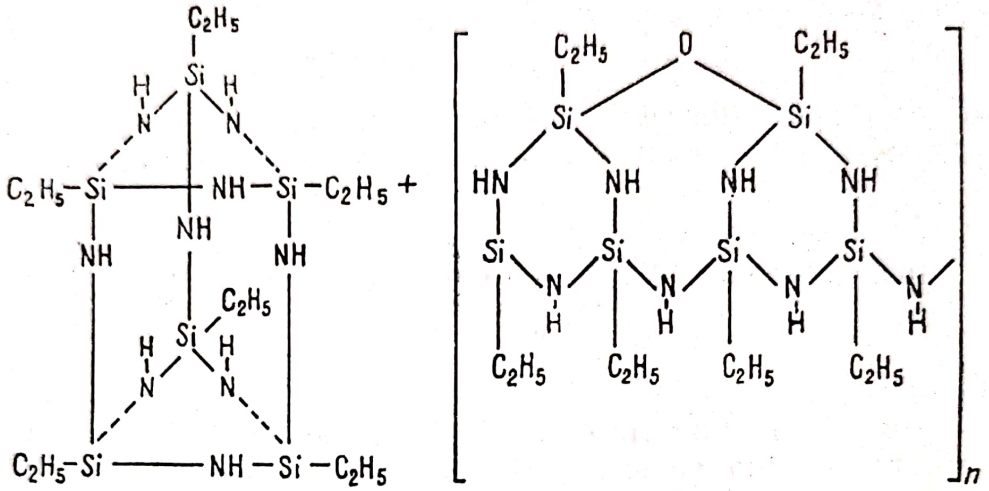


[3—16]

Polimerii obţinuţi sînt insolubili în solvenţi obişnuiţi, dar se dizolvă în schimb în anilină, piridină, cloroform.

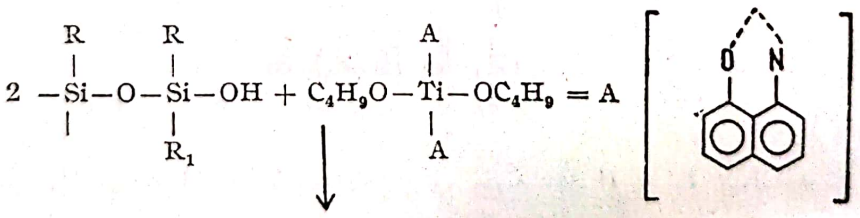
Reacția de amonoliză a metil- și etiltriclorsilanilor, decurge după un mecanism complex, cu formarea compușilor ciclici micromoleculari de tipul *silsescviazanilor macromoleculari*:

$$6(n+1)C_2H_5SiCl_3 + 36(n+1)NH_3 \rightarrow 18(n+1)NH_4Cl + \quad [3-17]$$

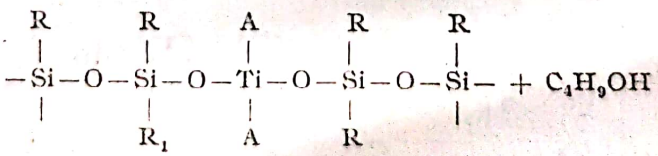


Prezența oxigenului se explică prin hidroliza parțială a compusului [58].

În sfîrșit o sinteză mai recentă tot în acest domeniu, realizată prin copolicondensarea poli(metilfenilsiloxanolului) cu bis (8-chinolinoxi) dibutoxititanat, favorizînd introducerea celui de al treilea element pe lanțul macromolecular siloxanic [59]:



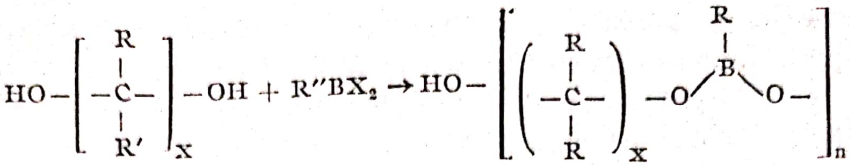
[3—18]



[3—19]

Luînd exemple referitoare la alte tipuri de elemente, mai putem menționa, reacția de policondensare conducînd la formarea legăturilor B—O—B sau B—N—B, prin transformarea unei varietăți considerabile de sisteme. Cîteva reacții ilustrative sînt următoarele:

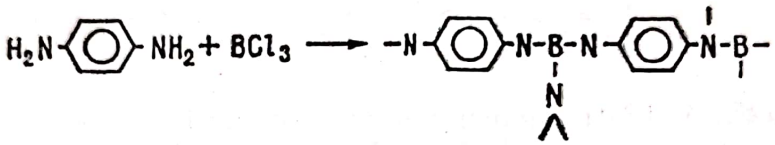
Pentru formarea legăturii B—O—B [60]:



[3—20]

R, R′ = hidrogen, alchil sau aril
R′ = alchil, aril, ariloxi
X = halogen, hidroxil, alchiloxi

sau B—N—B [61]:



[3—21]

Trihalogenurile de bor prin reacţie cu *m*- sau *p*-fenilendiamina dau un compus insolubil şi infuzibil, cu densitate redusă.

3.2. POLICOORDINAŢIA

Înainte de a trece la tratarea metodei de obţinere a compuşilor macromoleculari prin coordinaţie, considerăm necesare cîteva precizări preliminare cu privire la noţiunea de *polimer de coordinaţie.*

Această noţiune s-a introdus relativ recent în chimia polimerilor şi defineşte o varietate mare de combinaţii, reprezentînd compuşi macromoleculari care-şi realizează structura prin participarea legăturilor coordinative şi a unui metal [9]. Acesta din urmă poate intra în constituţia lanţului macromolecular de bază, sau poate fi doar coordinat cu el. Polimerii de coordinaţie se mai numesc şi *chelaţi*, iar partea lor metalică poartă denumirea de *centru de coordinaţie.*

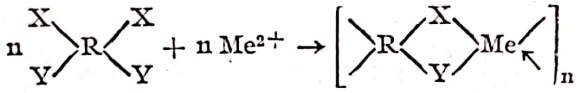
Pentru obţinerea polimerilor de coordinaţie de tip intracomplex, sau chelat, se conduce o reacţie între un ligand tetradentat, conţinînd deci cel puţin 4 grupe complexante şi ioni metalici sau combinaţii intracomplexe simple, de natura acetilacetonaţilor metalici.

Sinteza compuşilor macromoleculari de coordinaţie de tip chelat, se realizează utilizînd drept acceptori, mai ales cationii metalelor tranziţionale, mici, care prin cumulare cu sarcini ridicate sau prin existenţa orbitalelor *d* incomplete, asigură legături stabile între ionii metalului şi grupele donoare.

Ionii metalelor alcalinoteroase și lantanidele reprezintă acceptorii cei mai slabi, iar cei ai metalelor alcaline formează doar rareori complecși.

Liganzii utilizați pentru obținerea polimerilor de coordinație conțin adesea grupări donoare, prevăzute cu perechi electronice libere, neparticipante la formarea legăturii chimice. Cele mai frecvent întîlnite sînt: $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$, $-NO_2$, $-OH$, $=CO$, $-COO-$, $-PO(OH)O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $=C=S$, etc.

Policoordinația este reacția ce conduce la formarea compușilor macromoleculari heterocatenari, din acetilacetonați, săruri, sau combinații asemănătoare, conținînd ioni metalici și un ligand. În formă generală, o asemenea reacție poate fi exprimată prin:



[3—22]

O reacție decurgînd între liganzi macromoleculari bidentați și ioni metalici nu poate fi atribuită policoordinării, căci ea reprezintă de fapt un proces obișnuit de schimb ionic. Ionii metalici astfel legați pot fi îndepărtați din polimer, fără ca lanțul său macromolecular să fie distrus.

Tabela 24

Metale capabile să formeze polimeri de coordinație

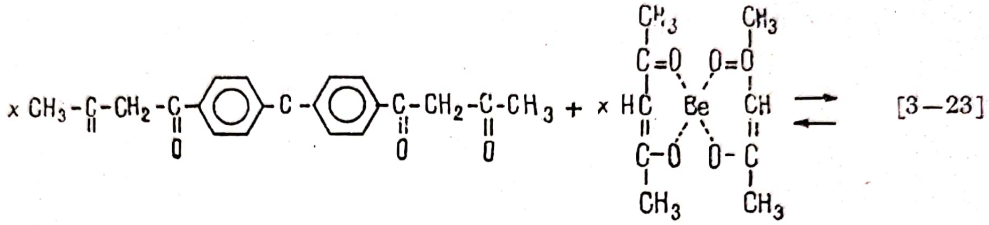
Grupa din sistemul periodic	Elementul	Literatura	Grupa din sistemul periodic	Elementul	Literatura
I	Cu^{2+}	[68, 69, 71, 73—96]			
			III	Al^{3+}	[91]
II	Ag^{+}	[84]	IV	Ti^{4+}	[101]
	Be^{2+}	[73—75, 77, 78, 80]			
				Zr^{4+}	[102]
		[89—91, 97, 98, 71, 99]	VI	Cr^{3+}	[90, 103—105]
				$(UO_2)^{2+}$	[100]
	Mg^{2+}	[77, 79, 91, 69, 100]	VII	Mn^{2+}	[68, 71, 74, 76, 77]
	Ca^{2+}	[77, 91, 100]	VIII	Fe^{2+}	[84, 105, 106]
	Zn^{2+}	[73, 75, 76, 78, 80, 85, 88, 92, 97, 100]		Co^{2+}	[68, 69, 75, 76, 78, 79, 81, 85, 88, 90—92, 106, 107]
	Cd^{2+}	[68, 69, 71, 74, 76, 78, 79, 91]			
	Ba^{2+}	[91]		Ni^{2+}	[69, 71, 72, 73, 75, 78, 81, 84, 85, 88, 91, 92, 94, 100, 106—107]
	Hg^{2+}	[68, 84, 85]			

Scanned with OKEN Scanner

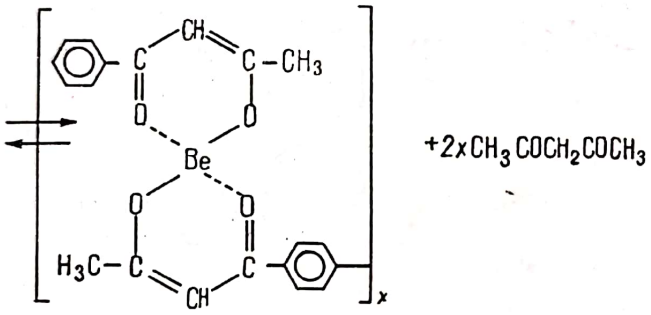
Studiul acestor polimeri, așa cum s-a mai menționat este de dată recentă, primele rezultate fiind obținute în jurul anului 1960 [62—67]. În urma cercetărilor făcute s-au găsit polimeri de coordinație aparținînd aproape tuturor metalelor sistemului periodic. În tabela 24 sînt redate elementele capabile de coordinare.

În cele ce urmează, vom urmări detaliat un caz tipic de formare a unui polimer de coordinație, realizat prin reacția tetracetonelor cu acetilacetonați metalici [68—71].

Plecînd de la acetilacetonatul de beriliu și *pp'*-diacetilacetodifeniloxid [71] rezultă:



[3—23]



$+2x\,CH_3COCH_2COCH_3$

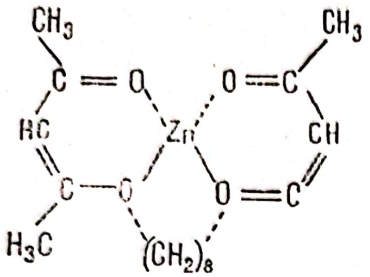
Această reacție are un caracter de echilibru, dovedit prin aceea că la încălzirea polimerului de coordinație obținut cu acetilacetonă s-a observat distrucția și formarea acetilacetonatului de beriliu micromolecular.

Alături de formarea polimerilor de coordinație liniari, în cazul utilizării sebacilacetonei se constată obținerea în paralel a combinațiilor ciclice micromoleculare reprezentînd monomeri sau dimeri de tipul *(I)*, *(II)*.

Pentru sinteza polimerilor de coordinație plecînd de la săruri sau de la acetilacetonați metalici s-a utilizat o gamă largă de liganzi, cum ar fi cei de natura acizilor dicarbonici: αα' dioxidicarbonici, αα' dimetoxidicarbonici, acizi ditiocarbamici, tetraoxime ale αα' tetracetonelor, acizi difenil fosfinici, aldehida 5,5 metilendisalicilică, *p*(1,3 butandion) N-fenilglicină, 1,6 dioxifenazina, bis α tiopicolinamida, tetracianmetilen, etc.

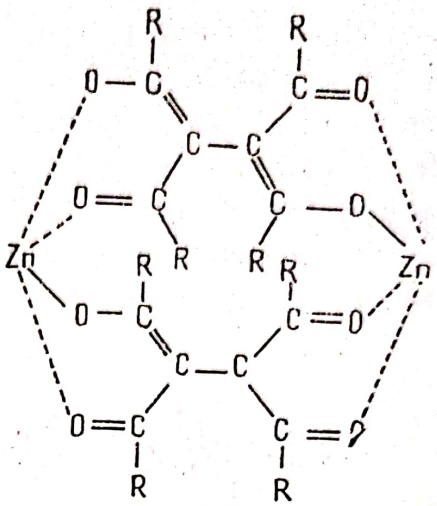
S-a propus de asemenea sinteza compușilor macromoleculari de coordinație plecînd de la bis fenol, obținut în reacția *p*-oxibenzoilcetonei cu

săruri de cupru, magneziu, zinc, aluminiu, beriliu conform ecuației reacției [3—24] [72]:

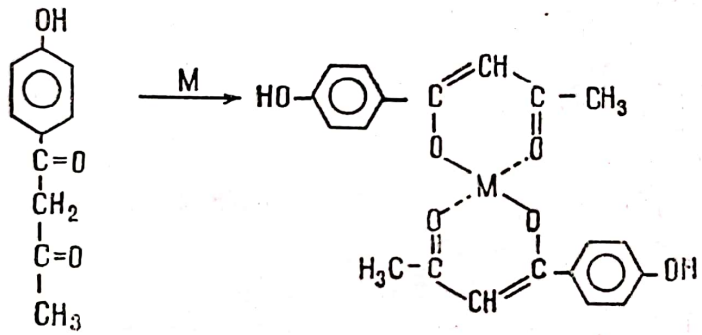


(I)

sau



(II)



[3—24]

Bis fenolul astfel obținut, reacționînd mai departe cu epiclorhidrina formează o rășină epoxidică, care conține metalele mai sus menționate.

3.3. POLIRECOMBINAREA

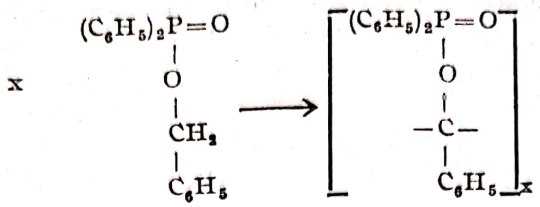
Polirecombinarea este o metodă relativ recentă de sinteză a compușilor macromoleculari, pusă la punct de către V. V. Korșak și colab. [108] care o extind ulterior și asupra obținerii polimerilor elementorganici [108—112].

Reacția constă în încălzirea monomerului cu un peroxid organic, iar radicalii formați prin descompunere termică, acționează ulterior asupra monomerului, provocînd polimerizarea sa. Astfel dacă se urmărește obținerea poliferocenilenei, reacția este [109]:

$$[(CH_3)_3CO]_2 \rightarrow 2(CH_3)_3-CO\cdot$$

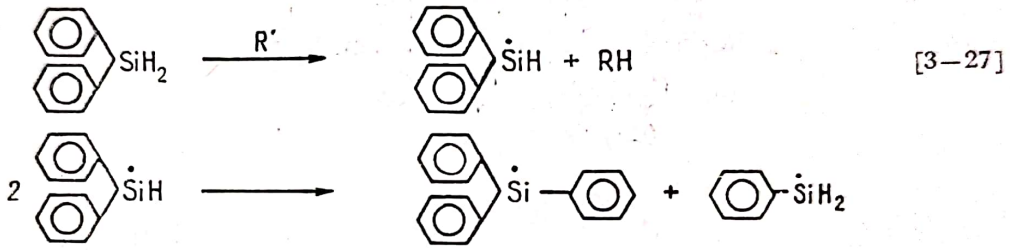
$$x\ C_5H_5FeC_5H_5 \xrightarrow{(CH_3)_3-CO\cdot} [-C_5H_4FeC_5H_4-]_x \qquad [3-25]$$

sau, utilizînd ca substanţă de plecare benzildifenilfosfinatul:



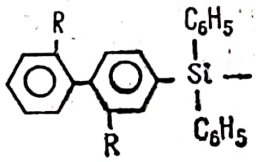
[3—26]

Dezvoltînd această metodă V. V. Korşak reuşeşte noi sinteze [108]. Astfel prin tratarea difenilsilanului cu peroxid de butil terţiar, la temperatura de 200 °C, rezultă *radicali trifenilsilanici* capabili să conducă creşterea lanţului pe calea polirecombinării. S-a dovedit [109] că acest proces are la bază scindarea unui atom de hidrogen din molecula monomerului de către iniţiator:



[3—27]

Prin transformări ulterioare rezultă *tetrafenilsilan* care participă pe de o parte la creşterea lanţului, iar pe de altă parte, suferă procese de alchilare sub acţiunea produselor de distrucţie:



Masa moleculară şi implicit proprietăţile polimerilor obţinuţi sînt esenţial influenţate de raportul monomer: iniţiator şi de temperatura de lucru (tabela 25).

Analizînd însă un alt sistem — *tetrafenildihidrosiloxan/peroxid de dibutil terţiar*, autorii constată, cercetînd structura polimerilor obţinuţi, posibilitatea complicării procesului de polirecombinare cu un stadiu preliminar, suplimentar de disproporţionare şi anume: recombinarea, în cazul dat ar furniza un polimer cu lanţuri liniare, terminate cu atomi de hidrogen [113].

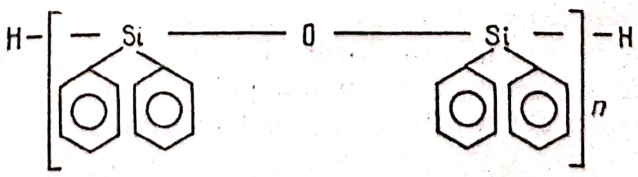
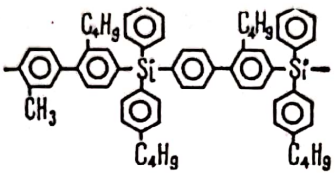
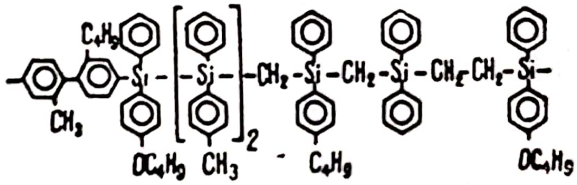
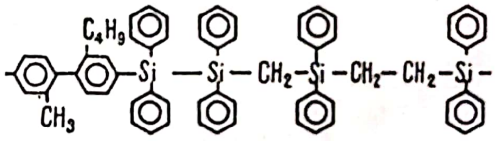
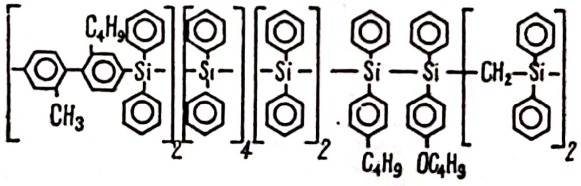
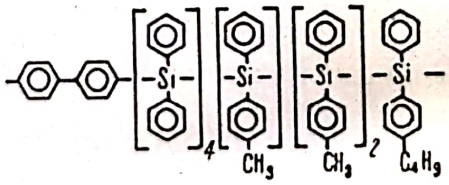


Tabela 25

Dependența structurii polimerilor obținuți prin polirecombinare de temperatură și raportul monomer: inițiator [111]

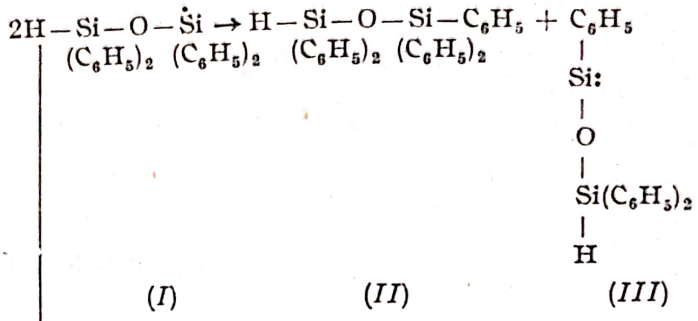
Temperatura de reacție °C	Nr. moli inițiator la un mol monomer	Formula structurală a polimerului	Caracteristici		
			Randament %	Pct. de topire °C	Masa moleculară
200	1,2		30	165—180	1 530
220	2,0		48	189—198	—
220	1,2		31	170—182	3 650
180	1,5		38	198—206	—
180	1,25		12,5	180—191	—

Stabilind cantitatea de hidrogen pe cale spectrală (IR) și chimică, autorii găsesc că unitatea structurală a polimerului obținut în condițiile date, conține acest element într-o cantitate ce o depășește pe cea corespunzătoare atomilor terminali cu aproape un ordin de mărime; acest fapt îi conduce la concluzia, că la formarea lanțului iau parte radicali de altă constituție decît cei rezultați prin actul primar al smulgerii unui hidrogen din molecula monomeră.

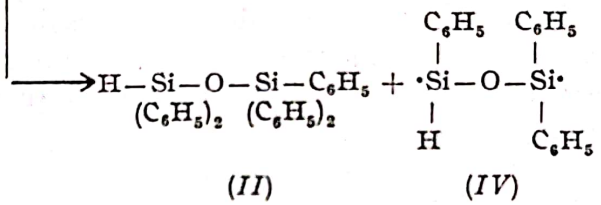
Scanned with OKEN Scanner

Această constatare alături de cea experimentală a identificării în mediul de reacție a unor produse saturate de natura pentafenildisiloxanului *(II)* și hexafenildisiloxanului *(VI)* atestă ideea desfășurării *reacției de disproporționare* a primului radical monomer format, generînd produse biradicalice, care polimerizează ulterior după un mecanism înlănțuit.

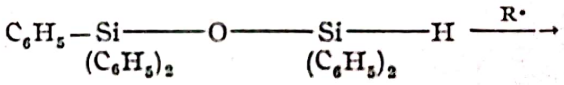
Realizarea disproporționării, cunoaște două variante, în baza cărora autorii formulează două posibilități structurale *(I)* și *(II)*, pentru polimerii astfel obținuți:



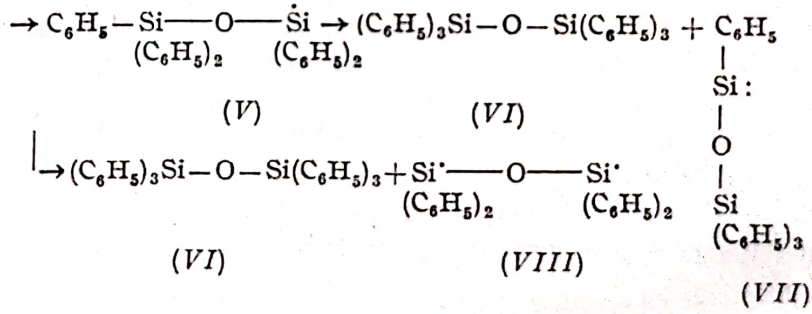
(I) *(II)* *(III)* [3—28]



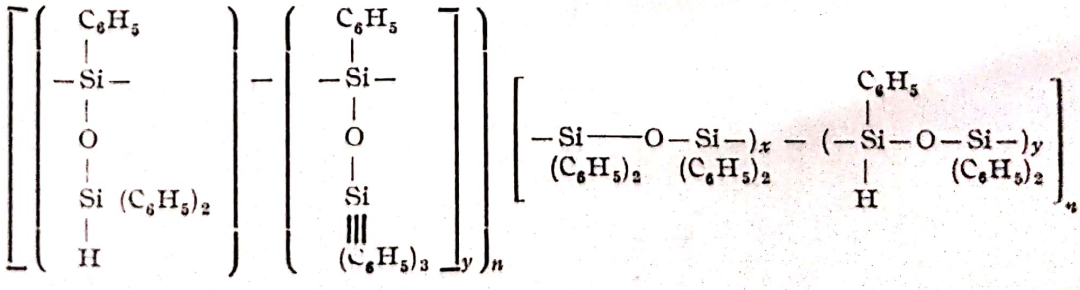
(II) *(IV)*



(II)



(V) *(VI)* *(VI)* *(VIII)* *(VII)*



(I) *(II)*

Datele experimentale confirmă manifestarea în structura polimerului mai ales a formei (I).

În literatura de specialitate [114] se arată că unii monomeri silanici sînt ei înşişi capabili ca prin descompunere termică să elibereze radicali, care interacţionînd cu moleculele iniţiale produc di- sau trimerizarea lor, putînd fi astfel luaţi în considerare la obţinerea polimerilor pe calea polirecombinării:

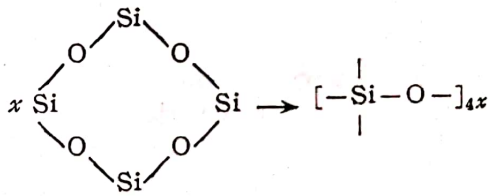
$$[(C_2H_5)_3Si]_3Sb \rightarrow Sb + 3(C_2H_5)_3\dot{Si} \qquad [3-29]$$

$$2(C_2H_5)_3\dot{Si} \rightarrow (C_2H_5)_6Si_2$$

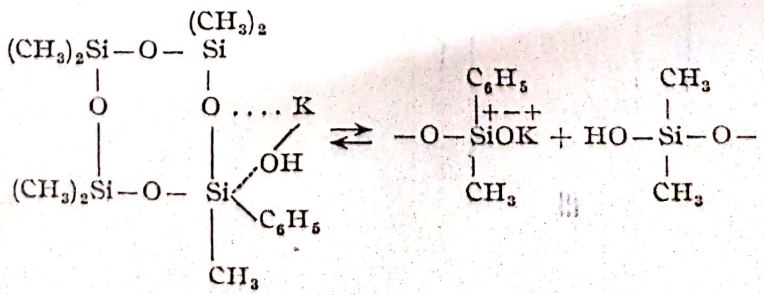
$$(C_2H_5)_3\dot{Si} + [(C_2H_5)_3Si]_3Sb \rightarrow (C_2H_5)_3SiH + [(C_2H_5)_3Si]_2SbSi(C_2H_5)_2\dot{C}_2H_5$$

3.4. POLIMERIZAREA CICLURILOR

Reacţia de polimerizare a combinaţiilor anorganice heterociclice se utilizează larg pentru sinteza polimerilor cu lanţuri anorganice. În literatură se acordă o deosebită atenţie mai ales cercetării reacţiei de polimerizare a organociclosiloxanilor [49]:

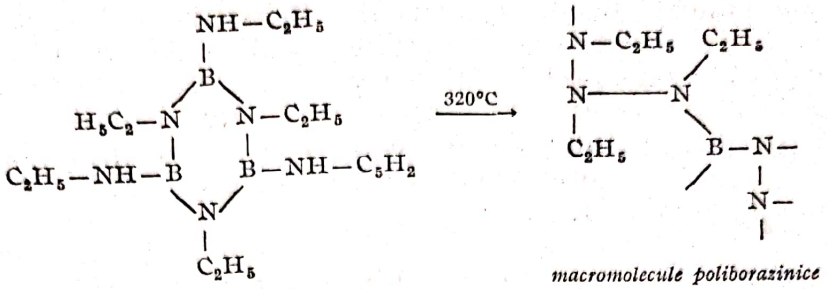


Se constată [115] că reactivitatea ciclurilor este esenţial influenţată de natura grupelor organice ce se unesc cu atomul de siliciu. Astfel în cadrul dimetilciclotetrasiloxanilor substituiţi se observă că introducerea unui *substituent electronodonor* conduce la scăderea capacităţii de reacţie în procesul de polimerizare şi invers în prezenţa celor *electronoacceptori*-ridicarea sa. Aceasta arată că actul primar al reacţiei este atacul efectuat de către *grupa nucleofilă* —OH asupra atomului de siliciu mai electropozitiv, conform schemei:



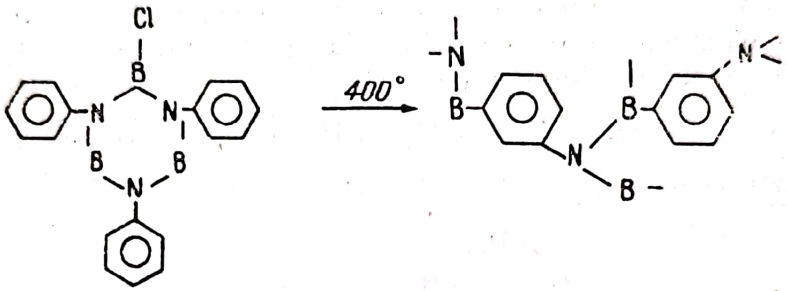
[3—30]

Sau alte exemple, bazate pe desfacerea termică a *ciclurilor borazinice* (116—118):



[3—31]

macromolecule poliborazinice



polimer fuzibil la 300—360°, solubil în cloroform, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, etc.

R. W. Kluiber şi J. W. Lewis [119] au arătat de asemenea posibilitatea obţinerii polimerilor de coordinaţie prin polimerizarea ciclurilor. În acest caz, iniţial se formează monomeri şi dimeri ciclici, care ulterior, în stare topită, polimerizează uşor.

Polimerizarea monomerilor ciclici se poate realiza atît termic cît şi sub acţiunea radiaţiilor ionizante.

3.5. POLIMERIZAREA MONOMERILOR ELEMENTORGANICI

Reacţia de polimerizare nu permite obţinerea macromoleculelor heterocatenare elementorganice, întrucît pînă în prezent nu se cunosc monomeri caracterizaţi prin legătura dublă carbon-element de tipul $\rangle C{=}E$. În schimb prin polimerizarea monomerilor elementovinilici rezultă polimeri constituiţi din *carbocatene* în care elementul apare ca substituent lateral:

$$x\,CH_2=\underset{\underset{E}{|}}{CH}\rightarrow[-CH_2-\underset{\underset{E}{|}}{CH}-]x \qquad [3-33]$$

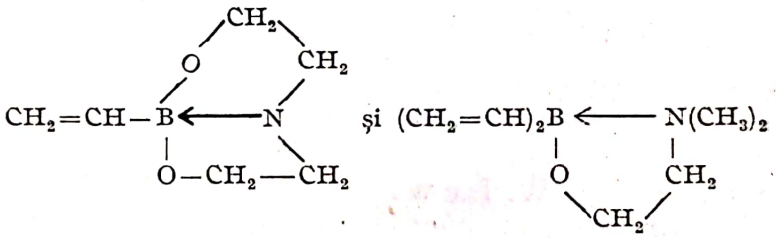
Vom încerca să ilustrăm acest tip de reacție, printr-o serie de exemple sistematizate în funcție de apartenența elementului la diferitele grupe ale sistemului periodic.

Nu s-a comunicat pînă în prezent obținerea polimerilor de tipul $[-CH_2-CHLi-]_n$, plecînd de la vinillitiu, dar ei pot rezulta în schimb prin metalarea unui lanț preformat. S-a reușit astfel metalarea polistirenului prin introducere în poziție α în raport cu fenilul a sodiului, sau a polidienelor (poliizopren, polibutadienă), lucrînd cu *n*-butillitiu [120]. Uneori combinația metalată nu interesează decît ca intermediar pentru obținerea unor copolimeri grefați [121].

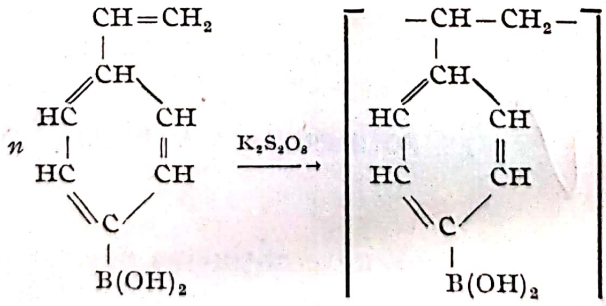
În grupa III, combinațiile vinilice ale borului polimerizează ușor. În prezența oxigenului și a peroxizilor, acidul vinilboric și esterii săi trec lesne în materiale ceroase transparente, apa și inhibitorii clasici întrerupînd aceste reacții [122]. Atunci cînd radicalul în creștere se stabilizează prin delocalizarea electronilor de pe orbita la p_z, polimerizarea decurge foarte greu sau chiar devine imposibilă:

$$CCl_3CH_2-CH-B(OR)_2 \rightleftarrows CCl_3CH_2-\overset{+}{C}H-\overset{-}{B}(OR)_2 \quad \text{(telomerizare)} \quad [3-34]$$

sau la polimerizare:

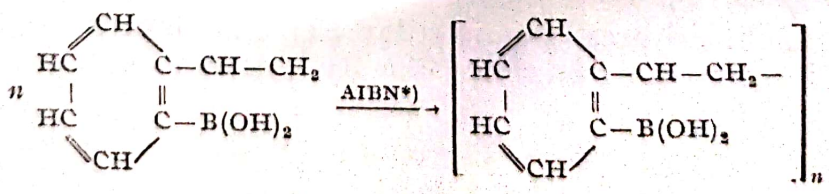


Combinațiile cu bor de tipul $CH_2=CH-RBX_2$ polimerizează de asemenea fără dificultate. S-au obținut *polimeri ai acidului p-vinilbenzenboric* și *o-vinilbenzenboric* [123]:



[3—35]

sau



[3—36]

*) AIBN—*azoizobutironitril*

Derivaţii vinilici ai aluminiului polimerizează uşor, putînd prezenta şi reticulări atît datorită legăturii Al-C cît şi dublei legături vinilice:

$$>Al-CH=CHR + AlR \rightarrow \underset{\underset{Al}{|}}{AlCH}-\underset{\underset{R}{|}}{CHR} \xrightarrow{ALCH=CHR} \underset{\underset{Al}{|}}{AlCH}-\underset{\underset{CH=CH-R}{|}}{CHR} \qquad [3-37]$$

Încercările de a polimeriza combinaţiile vinilice ale magneziului în tetrahidrofuran, ca iniţiatori radicalici nu au fost încununate de succes; în schimb *clorura de vinilmagneziu* s-a dovedit un bun *iniţiator* pentru polimerizarea anionică a acrilonitrilului, metacrilatului de metil şi stirenului [124].

Fără îndoială cei mai numeroşi polimeri elemento-vinilici sînt pe bază de siliciu.

Prin încălzirea silanilor cu catalizatori de platină rezultă în genere produse cu masă moleculară mică [122, 125—127]:

$$x(CH_3)_2(CH=CH_2)SiH \xrightarrow[\text{încălzire}]{Pt/C} [-(CH_3)_2SiCH_2-CH_2-]_n[-(CH_3)_2SiCH(CH_3)-]_m$$

$$n/m = 3 \qquad [3-38]$$

Recent [128], utilizîndu-se un catalizator modificat, de platină s-a reuşit şi obţinerea combinaţiilor cu masă moleculară ridicată, reacţia fiind condusă la 130° şi durate reduse (30 min):

$$(CH_3)(C_6H_5)(CH=CH_2)_2Si \xrightarrow{Et_2S/2PtCl_2} \text{compuşi macromoleculari} \qquad [3-39]$$

În general polimerii şi copolimerii vinilsilanilor se prepară cu iniţiatori radicalici, la presiuni şi temperaturi ridicate [129—134].

Uneori plecînd de la vinilsilani se obţin alţi polimeri decît poli (vinilsilanii) [135]:

$$(CH_3)_3SiCl + CH_2=CH_2 \xrightarrow[(n-C_4H_9)_2O]{Na} (CH_3)_3SiCH=CH_2 \qquad [3-40]$$

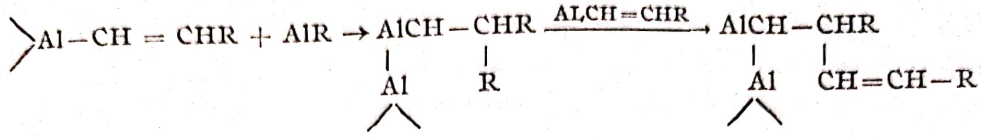
$$(CH_3)_3SiCH=CH_2 + C_6H_5CO_2H \rightarrow (CH_3)_3Si\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \qquad [3-41]$$

$$n(CH_3)_3Si\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \rightarrow \left[\begin{array}{c} -CH-CH_2-O- \\ \| \\ Si(CH_3)_3 \end{array}\right]_n \qquad [3-42]$$

Trecînd la cercetarea posibilităţii elementelor din grupele V—VIII, de a furniza polimeri, vom mai prezenta cîteva exemple, caracteristice.

Astfel, s-au putut obţine polimeri vinilici cu fosfor, care spre deosebire de cei cu azot, (polivinilazida explodează uşor la o slabă încălzire) sînt termo-

Derivaţii vinilici ai aluminiului polimerizează uşor, putînd prezenta şi reticulări atît datorită legăturii Al-C cît şi dublei legături vinilice:

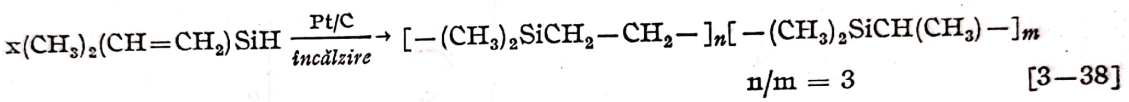


[3—37]

Încercările de a polimeriza combinaţiile vinilice ale magneziului în tetrahidrofuran, ca iniţiatori radicalici nu au fost încununate de succes; în schimb *clorura de vinilmagneziu* s-a dovedit un bun *iniţiator* pentru polimerizarea anionică a acrilonitrilului, metacrilatului de metil şi stirenului [124].

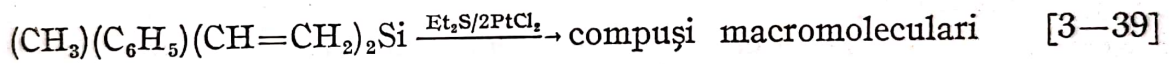
Fără îndoială cei mai numeroşi polimeri elemento-vinilici sînt pe bază de siliciu.

Prin încălzirea silanilor cu catalizatori de platină rezultă în genere produse cu masă moleculară mică [122, 125—127]:



[3—38]

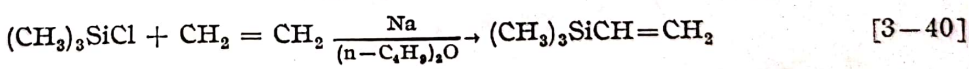
Recent [128], utilizîndu-se un catalizator modificat, de platină s-a reuşit şi obţinerea combinaţiilor cu masă moleculară ridicată, reacţia fiind condusă la 130° şi durate reduse (30 min):



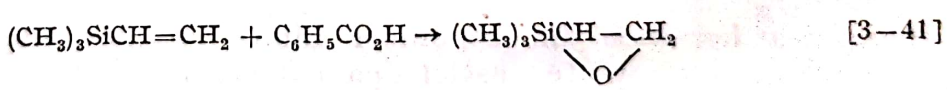
[3—39]

În general polimerii şi copolimerii vinilsilanilor se prepară cu iniţiatori radicalici, la presiuni şi temperaturi ridicate [129—134].

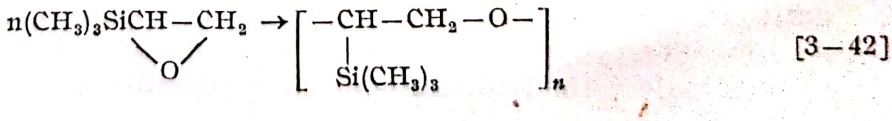
Uneori plecînd de la vinilsilani se obţin alţi polimeri decît poli (vinilsilanii) [135]:



[3—40]



[3—41]



[3—42]

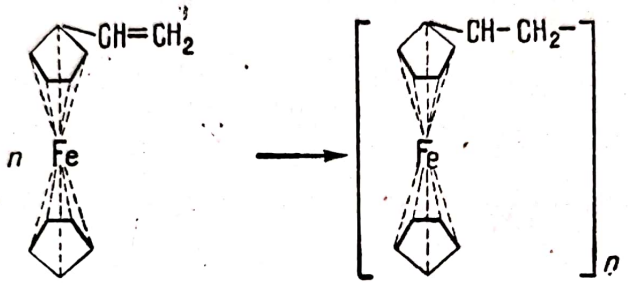
Trecînd la cercetarea posibilităţii elementelor din grupele V—VIII, de a furniza polimeri, vom mai prezenta cîteva exemple, caracteristice.

Astfel, s-au putut obţine polimeri vinilici cu fosfor, care spre deosebire de cei cu azot, (polivinilazida explodează uşor la o slabă încălzire) sînt termo-

stabili [136]. S-a preparat astfel un polimer rezistent la temperatură prin tratarea diclorurii acide a acidului vinilfosforic, β substituit cu *protonodonori*, la temperaturi ridicate. Recent [137], s-a reușit de asemenea polimerizarea *bis cloretilvinilfosfinei* la —78 — +40°C, prin inițiere radicalică.

Parafenilvinilsulfona polimerizează ușor în prezența unui inițiator (AIBN spre exemplu) spre deosebire de fenilvinileteri care nu homopolimerizează [138].

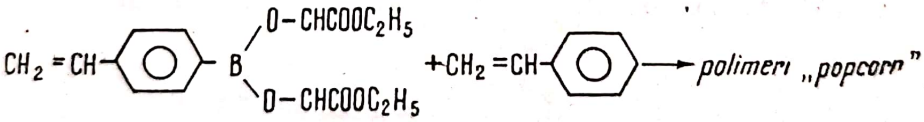
Vinilferocenul este amplu discutat în literatura de specialitate, ca fiind capabil să conducă la polimeri cu proprietăți magnetice interesante [139—143]. Polimerizarea se poate efectua termic, lucrînd la 70—80°C în prezența AIBN, sau prin iradiere ultravioletă utilizînd ca inițiator peroxidul de benzoil:



[3—43]

Dacă majoritatea monomerilor elementovinilici polimerizează greu sau nu homopolimerizează, copolimerizarea s-a dovedit o metodă cu mult mai largi posibilități pentru obținerea polimerilor cu unități structurale elementovinilice [144—161].

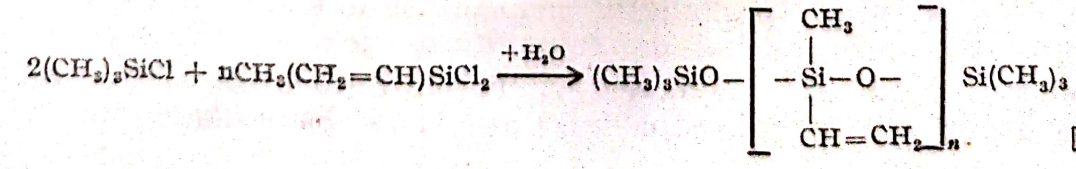
Reținem în continuare cîteva exemple mai semnificative. Astfel copolimerizarea vinillitiului cu stirenul, sau a acidului *p*-vinilboric conduce principial la polimeri de tip *„popcorn" (proliferanți)*:



[3—44]

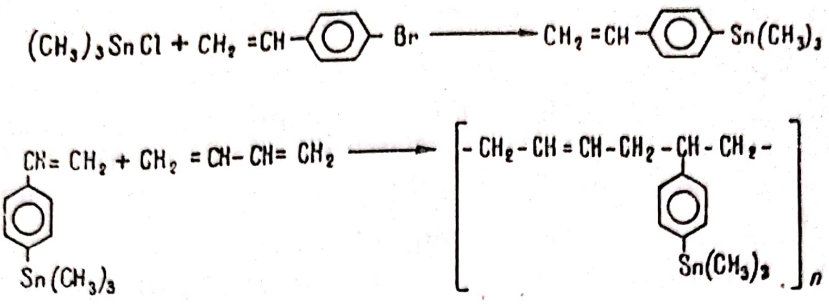
Gruparea boranică din copolimer rămîne parțial disponibilă pentru reacții chimice obișnuite: astfel apa oxigenată scindează legătura C—B generînd un polimer neelementorganic, cu apa se eliberează acidul boric, iar acțiunea *o*-fenilendiaminei generează dihidrobenzobordiazol.

De asemenea copolimerizarea metilvinilsiloxanilor, caracterizați prin grupe terminale trimetilsiloxanice cu metilhidrurisiloxani [161]:



[3—45]

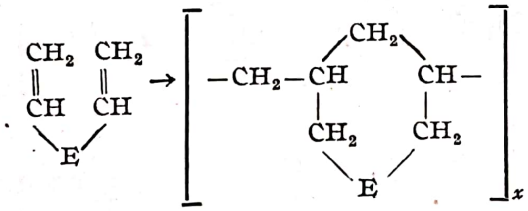
Un elastomer interesant se obţine prin copolimerizarea butadienei cu *p*-vinilfeniltrimetilstaniu [162]:



[3—46]

3.6. CICLOPOLIMERIZAREA

Ciclopolimerizarea reprezintă o metodă, utilizată cu succes la obţinerea polimerilor elementorganici conţinînd heterocicluri ca unitate structurală:

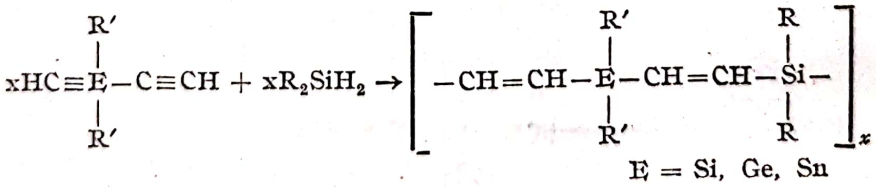


[3—47]

3.7. COPOLIMERIZAREA PRIN MIGRARE

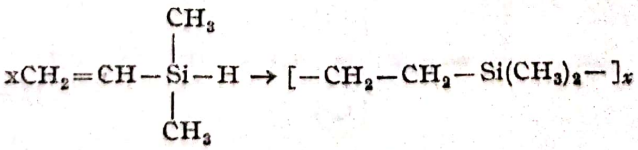
Numeroşi cercetători [163—170] au reuşit să obţină polimeri elementorganici heterocatenari pe această cale. Astfel:

— copolimerizarea derivaţilor dietilici ai siliciului, germaniului, staniului cu dialchilsilanii:



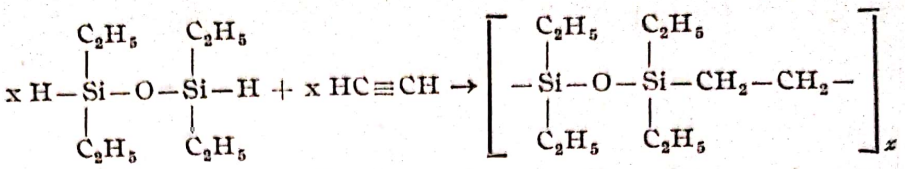
[3—48]

— obţinerea polimerilor conţinînd siliciu pe calea polimerizării prin migrarea hidrurilor silanice:



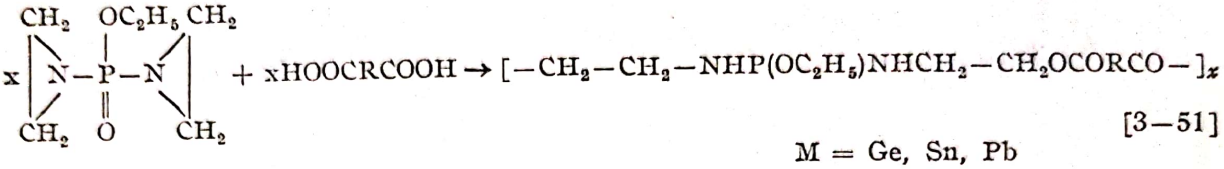
[3—49]

— copolimerizarea cu acetilena:



[3—50]

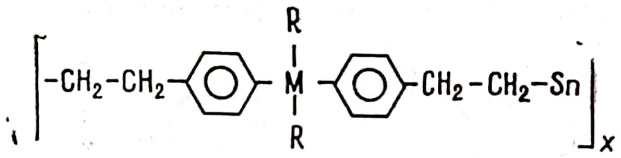
Un caz interesant este realizarea prin copolimerizare migratoare a polimerilor fosfoorganici, plecînd de la dietilenamida acidului fosforic, care adiţionează uşor la acizi dicarbonici, diaminei, etc. conform reacţiei:



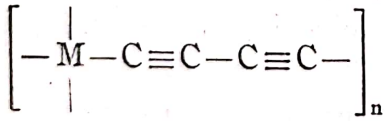
[3—51]

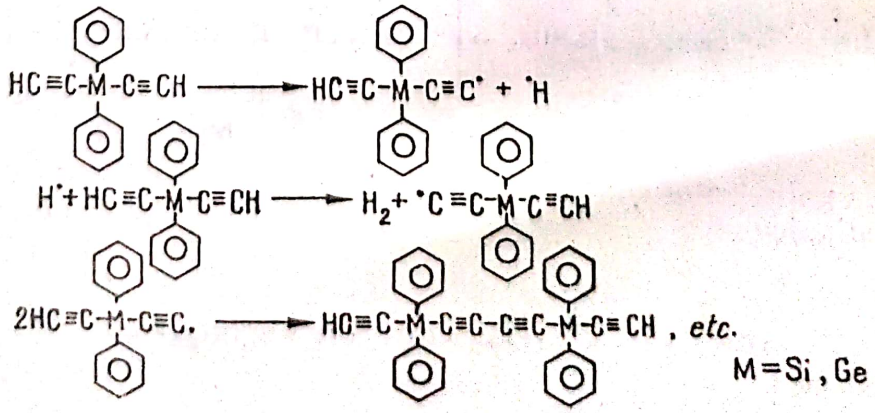
M = Ge, Sn, Pb

În sfîrşit, reacţia dintre dihidrura de difenilplumb şi derivaţii di, *p*-stirenici ai germaniului, staniului, plumbului se desfăşoară în acelaşi mod generînd lanţuri ce conţin două sau mai multe elemente:



3.8. POLIDEHIDROCONDENSAREA

V. V. Korşak şi colab. [171] au pus la punct o nouă cale de obţinere a polimerilor elementorganici, conţinînd legături chimice triple acetilenice alături de element şi conferind proprietăţi speciale compuşilor astfel obţinuţi. Reacţia este însoţită de degajarea hidrogenului şi decurge la temperaturi de 180—200°C. Lanţul macromolecular are ca unitate structurală  şi rezultă prin următorul mecanism:



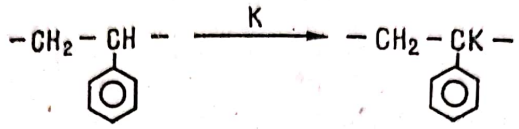
[3—52]

M=Si, Ge

3.9. SUBSTITUȚIA HIDROGENULUI SAU HALOGENILOR DE PE LANȚURI MACROMOLECULARE PREFORMATE

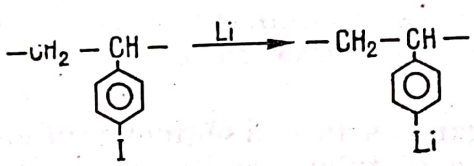
Alături de metodele de sinteză, plecînd de la monomeri, sînt importante și cele ce utilizează compuși macromoleculari carbocatenari, conținînd atomi sau grupe de atomi labile, ce pot fi cu ușurință înlocuite cu elemente.

A. A. Morton și L. D. Taylor prin acțiunea potasiului metalic asupra polistirenului au reușit obținerea poli(α-potasiustirenului) [172]:



[3—53]

Sub acțiunea litiului sau butillitiului asupra poli(*p*-iodstirenului) a rezultat poli(*p*-litiustiren) [173]:

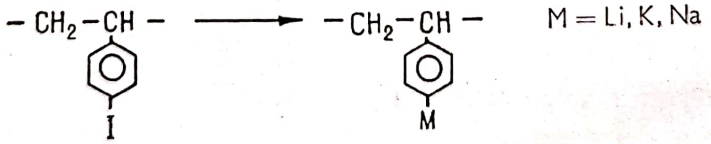


[3—54]

Acțiunea acetatului de mercur asupra polistirenului și polibutadienei conduce la polimeri mercurați [174, 175].

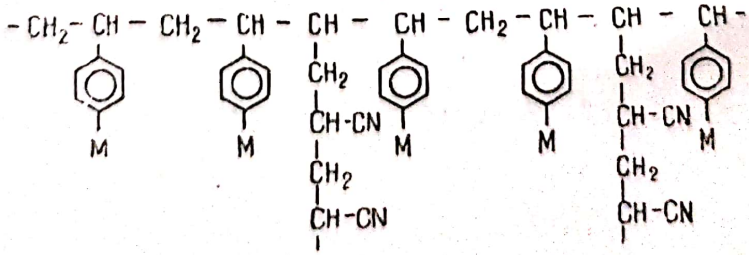
3.10. GREFAREA ȘI BLOCCOPOLIMERIZAREA

A. Zihlka a grefat pe polistiren diferiți monomeri, preparînd intermediar poli(*p*-iodstiren) și poli(*p*M-stiren) (M = Li, K, Na), derivați pe care i-a tratat ulterior cu nitrilacrilic, metacrilic, octaalchilciclosiloxan [176]:



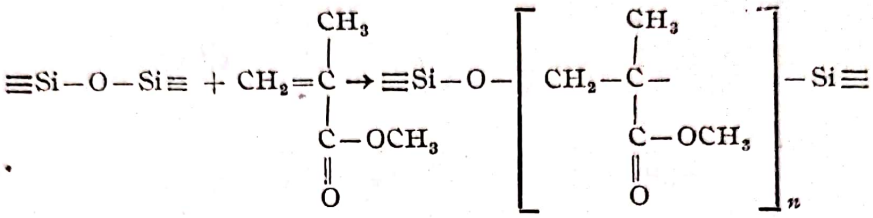
[3—55]

după grefare rezultînd:



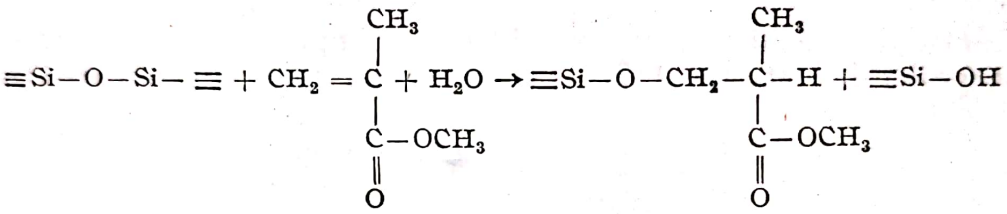
În același mod tratînd poli(clorura de vinil) cu naftalinidele metalelor alcaline și utilizînd aceiași monomeri, a fost posibilă obținerea copolimerilor corespunzători grefați.

În sfîrșit, un alt drum este acela al grefării polimerilor anorganici cu monomeri vinilici. Astfel nisipul de cuarț prin prelucrare mecano-chimică în prezența metacrilatului de metil se transformă în bloccopolimeri sau copolimeri grefați de forma [177]:



[3—56]

sau în prezența apei:



[3—57]

Polimeri elementorganici s-au mai obținut prin grefarea stirenului, 2-metil-5-vinilpiridinei, metacrilatului și acrilatului de metil pe poli(trifluorcloretenă) [178], a acetatului de vinil pe teflon [179], a stirenului pe poli(clorura de fosfonitril) [180], prin iradierea lor cu radiații γ ale Co^{60}.

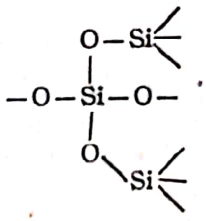
4.

POLIMERI ELEMENTORGANICI PROPRIU-ZIŞI

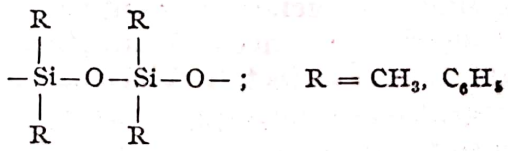
Necesitatea de a obţine materiale cu proprietăţi speciale, mai ales cu rezistenţă termică ridicată, a condus în domeniul chimiei anorganice la cercetarea oxizilor, silicaţilor şi substanţelor înrudite lor. Aceste materiale răspund în mare măsură exigenţelor amintite, dar sînt lipsite de calitatea importantă a polimerilor organici de a fi uşor de sintetizat.

Treptat s-a ajuns la ideea că existenţa legăturilor polare de-a lungul acestor lanţuri macromoleculare este în măsură să rezolve problema termostabilităţii, sinteza decurgînd în condiţii extreme de temperatură, la presiune joasă şi în absenţa umidităţii.

Au servit ca bază de transformare mai ales lanţuri conţinînd siliciu, de forma:



iar printr-o modificare convenabilă a funcţionalităţii acestui element s-a reuşit întreruperea caracterului anorganic al acestui tip de polimer, conferind combinaţiilor obţinute calităţi noi.



Structurile polianhidridice de tip M—O—M, aparţinînd siliciei sînt caracteristice chimiei anorganice, iar altele implică o copolimerizare de tip M—O—M′ în care:

$$M = Si; \qquad M' = Al,\ Ti$$

sau

$$M = P; \qquad M' = Mo$$

Reducerea funcţionalităţii siliciului determină schimbări fundamentale în proprietăţile polimerilor de tip M—O—M, iar a fosforului în cei M—O—M', conducînd la materiale cerute şi aplicabile în practică.

Succesul rapid al polimerilor siliciului şi creşterea interesului pentru materiale plastice termorezistente în domeniul construcţiei rachetelor şi avioanelor de mare viteză au încurajat cercetările şi în alte domenii analoage ale chimiei anorganice. Borul s-a bucurat de un mare interes în rîndurile cercetătorilor în momentul în care a fost folosit (sub formă de hidruri) drept component în combustibilul rachetelor. În S.U.A. cercetările în acest compartiment au luat un deosebit avînt, făcîndu-se eforturi deosebite în aprofundarea chimiei fundamentale a derivaţilor organoborici puţin cunoscută pînă în prezent. În Uniunea Sovietică, excluzînd siliconii, cel mai mare efort se face tot în domeniul polimerilor borului mai ales în legătură cu folosirea lor ca materiale plastice şi cauciucuri anorganice.

În cele ce urmează se va încerca prezentarea sistematică şi succintă a acestor interesanţi polimeri, respectînd principiul de ordonare exprimat în tabela 21.

4.1. POLIMERII BORULUI ŞI ALUMINIULUI

4.1.1. Polimerii borului

O dată cunoscute proprietăţile tehnice ale compuşilor cu masă moleculară ridicată pe bază de bor, chimia macromoleculară a acestui element a luat un deosebit avînt. S-au construit structuri polimere pe cîteva schelete fundamentale, de forma: B—O—B; B—N—B; B—C—C—B; B—O—M în care M=P, Ti, Al, Si.

Borul este un atom cu dimensiuni mici, avînd starea normală de valenţă 3, în care electronii de pe orbita exterioară se angajează în legături covalente de tip sp^2, într-o formă plană.

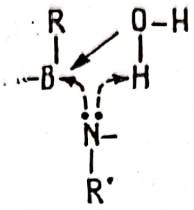
Compuşii borului manifestă în genere tendinţa de a accepta un electron formînd un sistem tetraedric sp^3, această funcţiune electronoacceptoare putînd fi mult diminuată de către efectele electronice şi sterice determinate de diferitele grupări ataşate borului. Borul deci poate fi tetrafuncţional, însă funcţionalitatea sa se reduce prin unirea cu diferite grupe nefuncţionale.

O trăsătură specifică, importantă a borului este secţiunea transversală mare a B^{10}, care există într-o proporţie de 20% în borul obişnuit şi care conferă polimerilor ce conţin acest element stabilitate la acţiunea neutronilor.

Compuşii macromoleculari ce conţin bor tricoordinat cu atomi vecini de N, O, S, prezintă perechi electronice libere şi sînt aproape fără excepţie uşor hidrolizabili, chiar în condiţiile expunerii lor la umiditatea atmosferică; sînt insolubili în solvenţi organici, iar încercările de a conferi structurilor

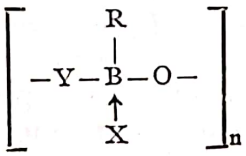
B—N, flexibilitate, elasticitate şi capacitate de prelucrare pe această bază au rămas fără rezultat, datorită incapacităţii lor de a genera catene liniare lungi. În toate cazurile asemenea lanţuri se rup, închizînd cicluri de 6 termeni, generînd derivaţi de borazină, prezentînd probabil stabilitate crescută în raport cu catenele liniare.

S-a încercat stabilirea corelaţiei dintre capacitatea de hidroliză a acestor polimeri şi densitatea lor electronică, în condiţiile fixării selective, favorabile a diferitelor grupări la atomul de bor sau de azot. W. Gerrard [181] presupune o stare de tranziţie exprimînd această corelaţie:



În genere *acizii bor-azot* sînt mai uşor hidrolizabili ca cei ciclici, prezentînd deosebită importanţă şi natura grupei fixate la bor sau azot. Astfel în timp ce N-trifenil-B-trimetilborazina este neafectată într-un proces de refluxare cu apă fiartă, N-trimetil-B-trifenilborazina se hidrolizează în proporţie de 90%. O scădere a caracterului *nucleofil* al azotului şi o creştere al celui *electrofil* al borului, pare să favorizeze stabilitatea la hidroliză a acestor compuşi.

Ocuparea orbitalilor *p*-vacanţi ai borului prin formarea compuşilor B-tetracoordinaţi conduce de multe ori la stabilizarea lor faţă de acţiuni hidrolitice. Formarea unui octet complet de electroni la bor asigurînd apariţia unei legături donor-acceptor a fost încercată la obţinerea unor *polimeri stabili hidrolitic* de forma:



Se introduce o grupă organică Y, bifuncţională, capabilă să reunească elementele B—O—, X-reprezintă o grupare donoare, coordinată la B, îndeplinind rolul de a preveni atacul din partea altor agenţi, sau pentru a evita reticularea, dar fără a stingheri polimerizarea. Desigur nici aceasta nu este o metodă generală de obţinere a polimerilor stabili la hidroliză [13].

Un dezavantaj al polimerilor bor-azot este acela că polimerizarea se iniţiază pe cale termică. Policondensarea — în genere întovărăşită de degajări de hidrogen — poate produce final compuşi cu stabilitate hidrolitică ridicată, dar în condiţii puţin potrivite pentru obţinerea industrială.

Astfel un polimer amorf, insolubil, stabil la hidroliză rezultă prin încălzirea la 150 °C şi 3000 atm. a dimerului dimetilaminoboranului $[(CN_3)_2NBH_2]_2$ care însă nu este termodinamic stabil la temperatura camerei.

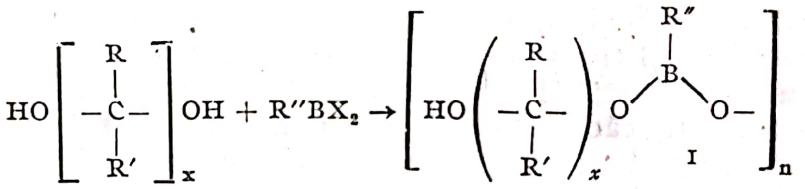
Acestea fiind caracteristicile generale ale polimerilor conţinînd în lanţ două elemente (B—O, B—N, B—P, B—Sb, B—S, etc) se va trece la unele exemplificări pentru fiecare tip din care va rezulta forma concretă de rezolvare a dificultăţilor ce apar şi perspectivele polimerilor obţinuţi

4.1.1.1. Polimeri cu legături B—O—B şi mixte

Sinteza acestui tip de compuşi implică unele exigenţe determinate de capacitatea lor avansată de hidroliză, deja discutată. Astfel se procedează de obicei la introducerea substituenţilor, legaţi fie de atomul de bor fie de cel de oxigen, capabil să producă împiedicări sterice ; se urmăreşte realizarea legăturilor coordinative cu grupe electronodonoare cum ar fi cea aminică sau carbonilică, se efectuează procese de ciclizare sau aromatizare, obligînd legătura B—O să participe la formarea lor.

Metodele de sinteză ale polianhidridelor şi poliesterilor acidului boric şi a derivaţilor substituiţi sînt de o largă varietate.

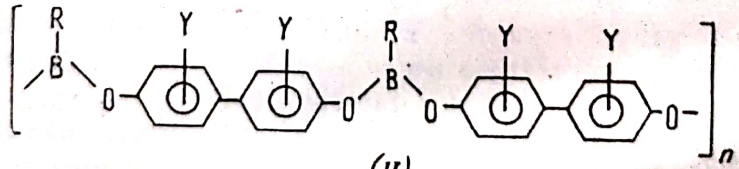
Exprimînd într-o formă cu totul generală o astfel de reacţie, rezultă în funcţie de natura radicalilor R, R′ sau X o multitudine de structuri [55] :



[4—1]

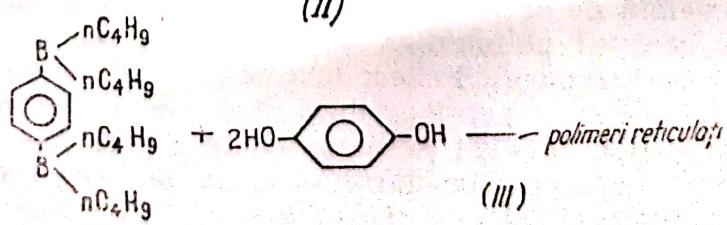
R, R′ = H, alchil, aril
R″ = alchil, aril, alchiloxi
X = halogen, hidroxil, alchiloxi

Trihalogenurile de bor, acidul boric sau bioxidul său pot favoriza obţinerea polimerilor reticulaţi, fapt ce impune conducerea controlată a sintezei. Utilizînd parteneri de reacţie, caracterizaţi printr-un număr de grupe hidroxilice depăşind 2 şi resturi aromatice, este posibilă obţinerea unor polimeri a căror structură poate fi reprezentată ca în *(II)* sau *(III)*, şi care răspund scopului pentru care au fost sintetizaţi cu destulă exigenţă. Aceşti polimeri prezintă termostabilitate pînă la 500—600 °C, unii sînt insolubili, alţii solubili în solvenţi puternic polari :



(II)

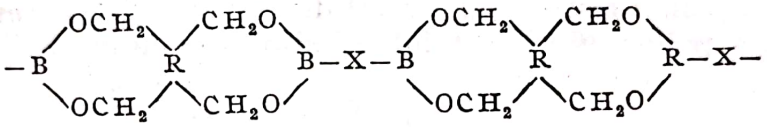
sau



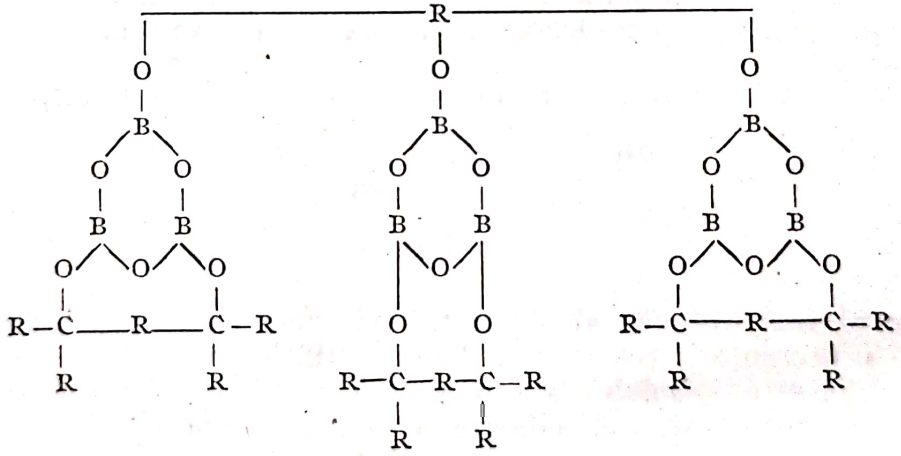
(III)

Răşinile pe bază de bor, utilizate ca agenţi de încleiere se sintetizează de obicei prin acţiunea aldehidei formice asupra boraţilor arilciclici şi sînt importante în confecţionarea obiectelor neinflamabile [60].

În genere poliesterii acidului boric sau ai acizilor borici substituiţi cu di- sau polioli sînt cunoscuţi relativ bine. Ei rezultă uşor fie prin esterificarea acizilor liberi sau transesterificarea esterilor lor. S-a obţinut astfel poli (borilformalul) [182], poli(etilenglicolboratul) [183]. Toate aceste produse s-au dovedit termostabile, dar fuzibile la temperaturi moderate, uneori sensibile la hidroliză. Dintre compuşii stabili sub acest ultim aspect se pot menţiona cei rezultînd din metaboraţi organici şi polioli ce generează structuri de forma *(IV)* [186]; sau poliesteri rezultaţi din reacţia acizilor dicarbonici alifatici sau aromatici cu pentaeritrita şi tetrametilolciclopentanul [187];

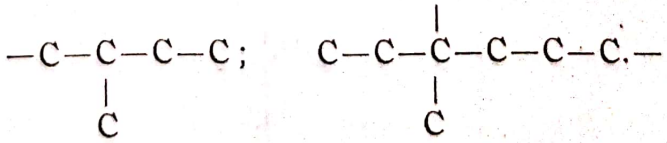


Cînd X este C_6H_4 poliesterii sînt infuzibili şi stabili la încălzire, iar cînd X e $(CH_2)_n$ produşii macromoleculari au puncte de topire mai coborîte fiind capabili să dea fibre.

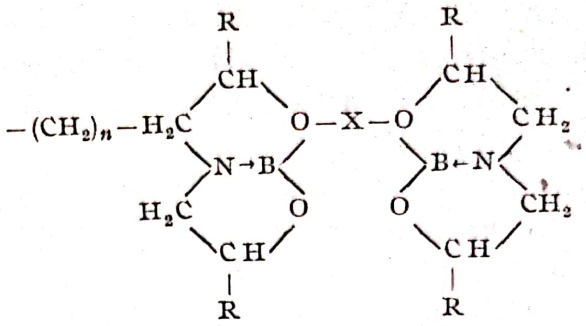


(IV)

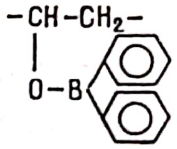
R—reprezintă o varietate de schelete hidrocarbonate de tipul:



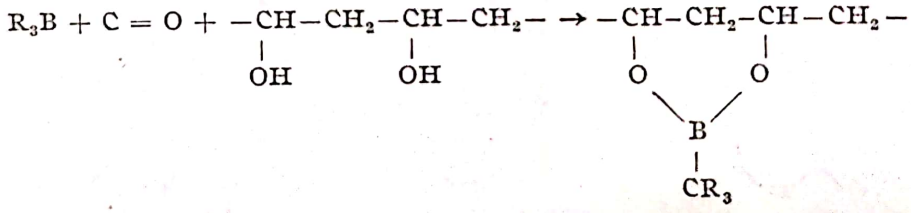
În cazul folosirii ca polioli a poli(metilendiaminelor) tetrakisoxietilate rezultă poliesteri caracterizaţi prin coordinarea intramoleculară a atomilor de bor şi azot, asigurînd o deosebită rezistenţă la acţiunea apei [188]:



Se cunosc o serie de polimeri carbocatenari, care conţin legătura B—O în catena laterală. Dintre aceştia proprietăţi bune de termostabilitate şi stabilitate la hidroliză, prezintă esterul boric al poli(alcoolului vinilic) [189]; sau înlocuind restul acid cu cel difenilboric [190] aceste proprietăţi se accentuează, polimerul fiind stabil la hidroliză chiar în condiţii de fierbere:



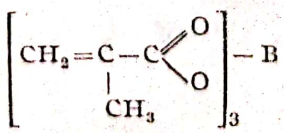
Nehidrolizabil este şi polimerul filabil rezultînd prin carboxilarea trialchilborului în prezenţa poli(alcoolului vinilic) după reacţia [19]:



[4—3]

Polimerul carbocatenar al acidului *o*-vinilfenilboric, polimerizează prin încălzire în prezenţa iniţiatorilor radicalici [192], [193], prezentînd proprietăţi de polielectrolit, solubil în soluţii alcaline apoase, termostabil pînă la 300 °C; la temperaturi mai ridicate, el elimină apă şi anhidridă borică [194, 195].

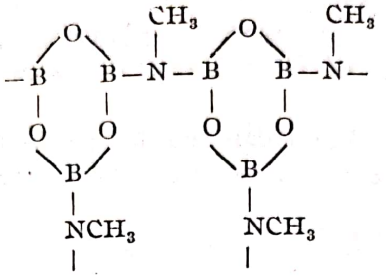
În genere borul poate fi încorporat într-un monomer convenţional de polimerizare, în care se leagă fie direct de carbon, fie de un atom de oxigen. Astfel produsul de reacţie al unei trihalogenuri de bor (BCl_3 sau BBr_3) cu metacrilatul de sodiu generează un produs ce se poate reprezenta prin:



În prezenţa peroxidului de benzoil, el polimerizează termic formînd o răşină termoreactivă caracterizată prin proprietăţi de întărire superioare, neinflamabilă şi cu calităţi termoizolante [196].

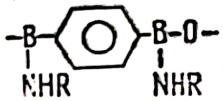
S-au polimerizat de asemenea monomeri ca 2-*vinil*, 4,4,6-*trimetil*-1,3,2-*dioxiboran*, 2 *butoxi*, 4,4,6 *trimetil*, 1,3,2 *dioxiboran*, monomeri ce sînt stabili la hidroliză, oxidare şi prezintă capacitate de polimerizare [55].

Alţi polimeri în care borul participă la formarea ciclurilor sînt *poliboraxolii*, ciclurile fiind reunite prin grupări imidice:

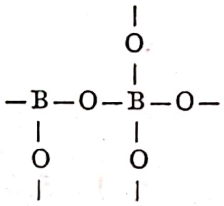


ce rezultă prin policondensarea B-tri(metilamino) boraxolului. Polimerul e stabil la încălzire, dar uşor hidrolizabil [197]. Prin încălzirea acidului fenilen 1,4 diboric se formează o polianhidridă infuzibilă, termostabilă pînă la 350°, iar în vid pînă la 450° [198].

Condensarea esterului tetrabutilic al acidului 1,4 fenilendiboric cu amine şi diamine conduce la *poli(aminoanhidride)* [199]:

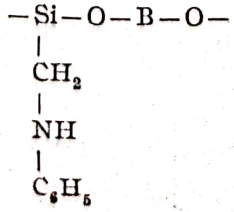


O polianhidridă mixtă a acidului boric şi fosforic suportînd temperaturi pînă la 1000 °C rezultă din piroliza complexului $(RO)_3PO \cdot BCl_3$ [200]:



Analog se obţin şi polianhidridele acidului boric cu cel fosfinic, termostabile şi hidrolizabile doar cu alcalii diluate [201].

Acizii borici substituiţi, servesc de asemenea la modificarea cauciucurilor siloxanice, avînd ca efect ridicarea elasticităţii şi termostabilităţii. Pentru a preveni susceptibitatea la hidroliză a legăturilor B—O—Si, aceşti elastomeri se tratează cu radiaţii ionizante sau li se introduc grupe sau catene laterale polare de exemplu de tip fenilaminometilic [202—208];



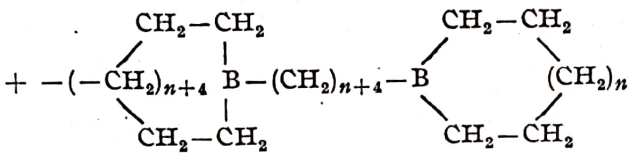
4.1.1.2. Polimeri cu legături C–B–C

Acești polimeri nu și-au găsit deosebite utilizări practice, întrucît legătura C—B—C, prezentă în combinații alifatice se oxidează ușor în aer, mai ales dacă atomul de bor se unește cu toate cele 3 valențe de carbon; în combinații aromatice ea este stabilă față de oxigen, dar la temperaturi mai ridicate ~100 °C se hidrolizează ușor.

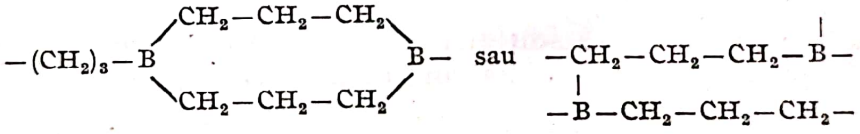
O reacție frecvent utilizată pentru obținerea polimerilor caracterizați prin legătura C—B—C este *hidroborurarea dienelor* sau altor compuși nesaturați.

H. C. Brown [209] arată că din reacția diboranului cu dienele alături de monomeri ciclici rezultă și un polimer ramificat, de forma:

$$B_2H_6 + 3CH_2{=}CH{-}(CH_2)_n{-}CH{=}CH_2 \rightarrow -B-(CH_2)_{n+4}-B-(CH_2)_{n+4}- + \underset{\displaystyle (CH_2)_{n+4}}{\overset{|}{}}$$

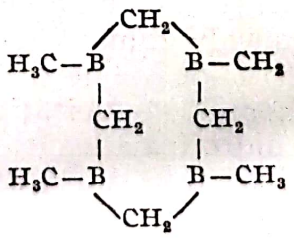


Hidroborurarea trialilborului conduce la un produs macromolecular solid, a cărui structură se caracterizează atît prin unități ciclice *(I)*, cît și alifatice *(II)* [210]:

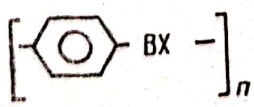


(I) *(II)*

O altă metodă de sinteză a legăturii C—B—C este *piroliza combinațiilor boroorganice*. Prin încălzirea în autoclavă la 400—600° a trimetilborului împreună cu metan și tetrametil ciclo 1,3,5,7-borooctan rezultă:



Materiale termic rezistente, în care borul se leagă de nuclee aromatice de tipul



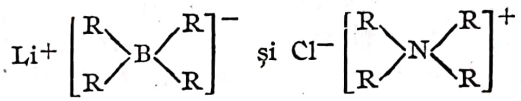
X=Cl sau —OH

se formează prin piroliza clorurii de difenilbor în prezenţa triclorurii de aluminiu sau din reacţia esterilor acizilor ortoborici cu bromura de *p*-fenilendimagneziu.

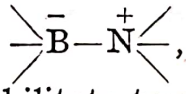
În asemenea compuşi formarea legăturilor C—B—C se realizează fie printr-o reacţie internă de tip Friedel-Crafts, fie prin interacţiunea unui compus Grignard bifuncţional cu o halogenură de bor [55].

4.1.1.3. Polimeri cu legături B–N–B

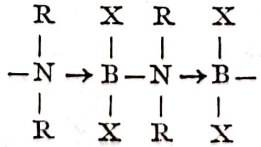
Direcţia cea mai de perspectivă şi din acest motiv cea mai abordată din chimia compuşilor macromoleculari ai borului este sinteza polimerilor conţinînd acest tip de legătură. Borul şi azotul sînt două elemente caracterizate printr-o tendinţă accentuată de a forma combinaţii ionice şi sînt izoelectronice unul în raport cu celălalt:



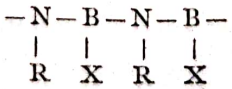
Se apreciază [211] că întreaga chimie a complecşilor bazaţi pe combinaţiile elementorganice ale borului (şi în oarecare măsură şi ale aluminiului) se întemeiază pe completarea lacunei electronice a acestui element cu perechea de electroni liberi, aparţinînd moleculei donoare.

Aceste două elemente, găsindu-se în sistemul periodic de o parte şi alta a atomului de carbon, ar fi de aşteptat să formeze cicluri şi catene liniare lungi de stabilitate asemănătoare carbonului. Dar spre deosebire de legătura C—C, cea B—N este polară  , ceea ce conferă combinaţiilor ce-o conţin proprietăţi noi: stabilitate termică ridicată şi sensibilitate la acţiuni chimice (mai ales la hidroliză).

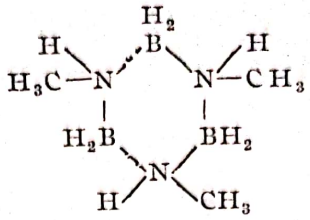
Catenele macromoleculare ale acestor polimeri se constituie fie prin tetracoordinare ca în aminoborani (borazeni):



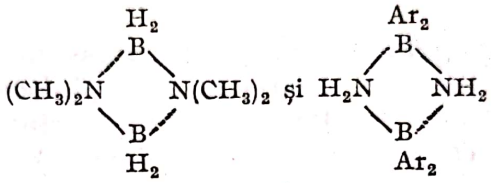
fie prin tricoordinare ca în cazul borazinelor:



Din prima categorie face parte aminoboranul $—NH_2—BH_2—$ puţin stabil termic şi chimic. Dintre derivaţii săi substituiţi se cunosc doar trimeri ciclici monomeri sau dimeri de forma:



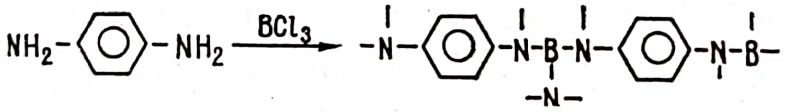
dimeri:



sau monomeri $R_2N \leftrightarrows BR_2'$. Din această clasă de combinaţii fac de asemenea parte polimerii cu legături B—N conţinînd în lanţul principal şi atomi de carbon, de exemplu cei obţinuţi secundar la sinteza etilaminodiboranului-polietileniminoboranul sau produsele de hidroborurare ale acetidinei şi N, N-dimetilalilaminei.

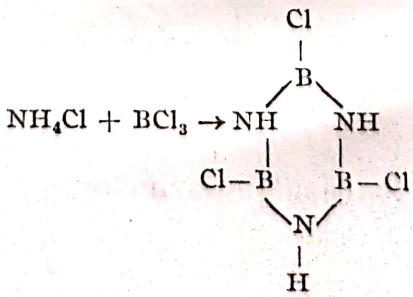
Posibilitatea obţinerii poliborazinelor tricoordinate este de asemenea limitată datorită tendinţei lor accentuate spre ciclizare. Borazina însăşi se cunoaşte ca ciclu din 3 termeni $(BHNH)_3$, sub denumirea de *borazol*.

Trihalogenurile de bor prin reacţie cu *p*- sau *m*-fenilendiamina conduc la un produs insolubil şi infuzibil (caracterizat prin densitate mică şi capacitate pronunţată de hidroliză) de forma:



[4—5]

Prin înlocuirea triclorurii de bor cu diclorura de fenilbor se constată o îmbunătăţire sensibilă a proprietăţilor acestui polimer. Aşa cum s-a văzut deja, sistemele formate din amine şi bor, capabile să conducă prin policondensare la compuşi macromoleculari, manifestă în acelaşi timp şi tendinţă accentuată de a da cicluri trimere pe bază de B—N:

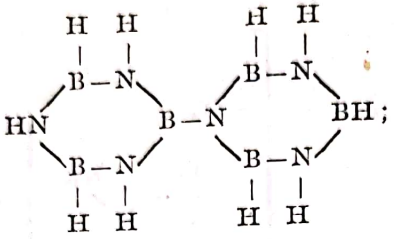


[4—6]

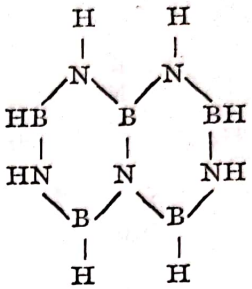
B-triclorborazină

O considerabilă atenție se acordă nu numai factorilor ce conduc la anularea efectului de formare a compușilor ciclici, dar și celor ce favorizează reunirea lor. B-triclorborazina se caracterizează prin funcționalitate 6, care în condițiile înlocuirii clorurii de amoniu cu amine alifatice sau aromatice se poate reduce la 3.

Piroliza borazinei la temperatura de 380 °C a condus la formarea unor dimeri de natura biborazinilului *(I)* și naftalenborazonului *(II)* [212], reacție ce se petrece cu degajare de hidrogen.



(I)

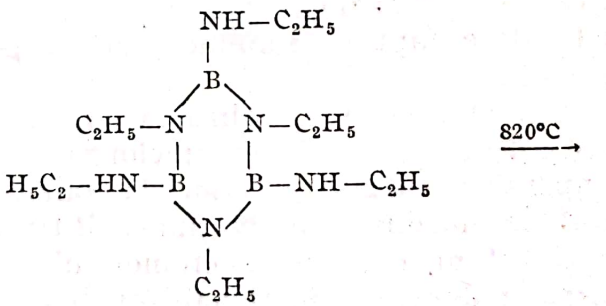


(II)

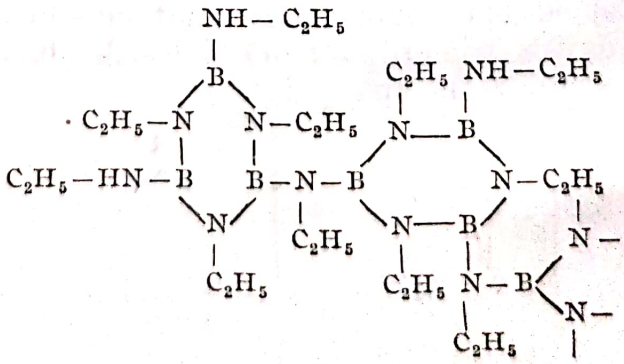
S-au observat de asemenea structuri triciclice, compuși nevolatili, care la temperaturi de 475 °C tind să treacă în *azotură de bor*.

Azotura de bor $(BN)_n$ a atras în mod deosebit atenția, găsindu-se și o nouă metodă de preparare a acestei substanțe prin încălzirea unui complex alchilpoliborat—NH_3, cu amoniac, la temperatura de 800 °C. Materialul obținut, este de culoare albă și în multe ocazii poate servi ca înlocuitor al negrului de fum în tehnologia fabricării cauciucului [213, 214].

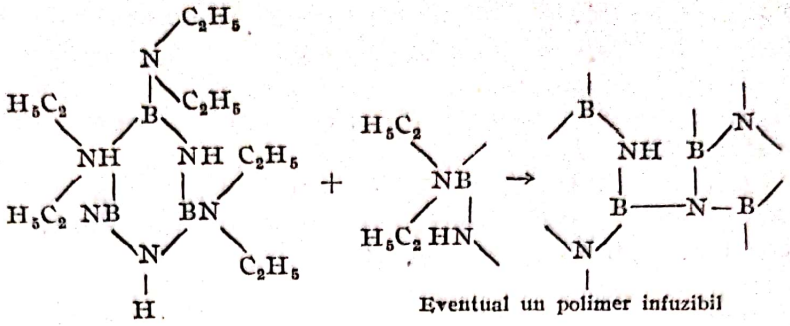
Se prezintă în continuare diferite modalități de reunire a ciclurilor borazinice :



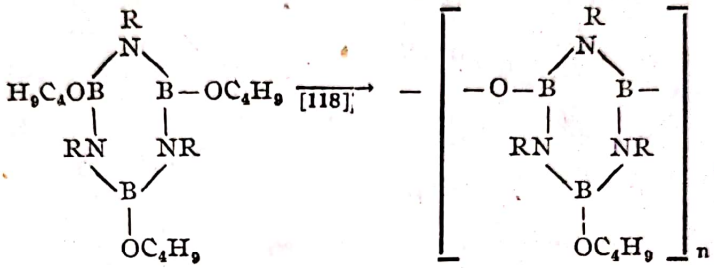
[4—7]



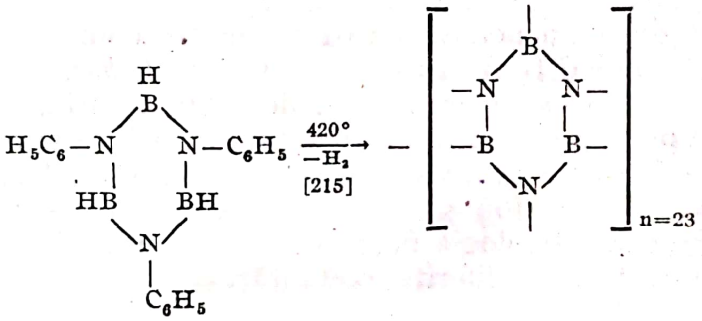
poliborazină



sau :



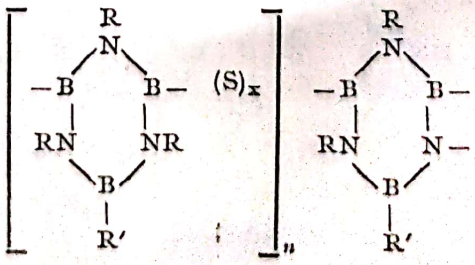
[4—8]



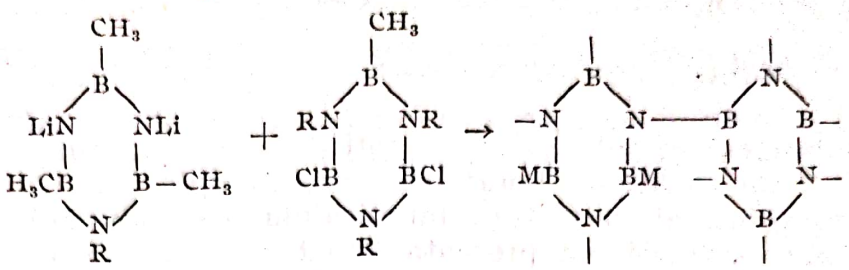
[4—9]

La temperaturi ridicate, borazinele trifuncţionale manifestă aptitudini accentuate spre reticulare fapt ce impune eforturi pentru găsirea unor monomeri bifuncţionali.

O cale indicată în acest sens este realizarea legăturilor de tip borazină —S— borazină [216]. Reacţia B-haloborazinelor cu Na_2S_x realizată chiar cu oxigen pur la temperatura de 200°, conduce la polimeri stabili la oxidare, dar totuşi susceptibili la hidroliză. Interacţiunea B-triclor-trimetilborazinei cu Na_2S_2 are ca rezultat un compus macromolecular cu masa 6 500 şi pt = 105—128°C. Prin reducerea funcţionalităţii borazinei reacţia se dirijează către produse cu mase moleculare mult crescute (52 600). Pornind de la B-diclor-B-metil-M-trimetilborazină şi Na_2S_4, după amidare, rezultă polimeri elastici, solubili în apă :

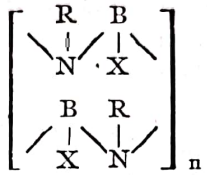


S-au plecînd de la N-dilitiu-B-trimetilborazină rezultă compuși de forma [217]:

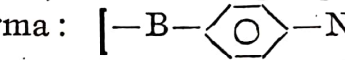


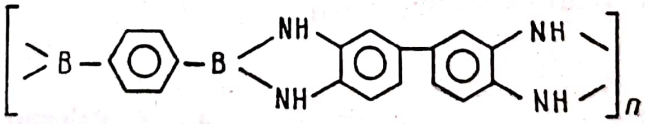
[4—10]

Deosebit interes prezintă metodele de sinteză a poliborazinelor liniare, cu moleculele capabile să realizeze o coordinare intramoleculară de tipul:

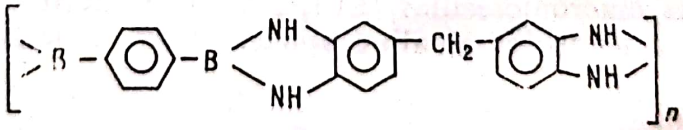


Asemenea polimeri s-au obținut și prin ruperea ciclului borazolic în prezența catalizatorilor alcalini.

Atrag de asemenea atenția metode de sinteză ce permit formarea în polimer, alături de legătura B—N și a legăturilor B—C—N. Astfel V. V. Korșak și colab. [217] au obținut produse cu lanțuri deschise de forma:  produse ce se topesc la temperaturi coborîte și sînt ușor hidrolizabile. Proprietăți mai interesante prezintă polimerii de compoziție asemănătoare, dar caracterizați prin structură policiclică, rezultînd de exemplu din policondensarea esterului tetrabutilic al acidului 1;4 fenilendiboric cu tetramine aromatice



sau



care rezistă timp îndelungat la temperaturi de 400—500° și durate scurte la 800°C [218,219].

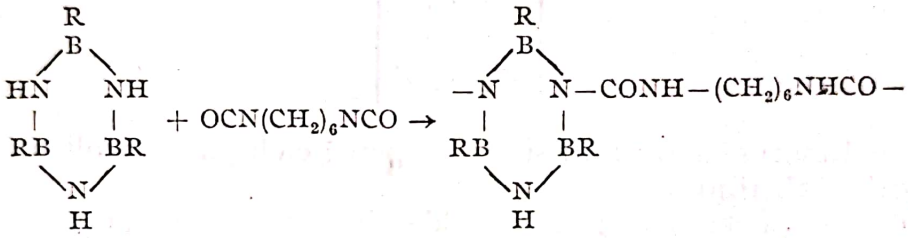
Relativ ușor se obțin compușii poli(borureici), prin copolimerizarea organobordiaminelor cu diizocianați [220]:

$$R'NHBRNHR' + OCNR''NCO \rightarrow -NR'-BR-NR'-CONHR''NHCO- \quad [4-11]$$

Datele din literatură arată [221] că acidul boric, în condiţii moderate de temperatură poate reacţiona cu izocianaţii în sensul formării structurilor reticulate conţinînd legătura B—N—C:

$$2B(OH)_3 + OCN-R-NCO \rightarrow [-B_2(NRN)_3H_6-] + 6CO_2 \qquad [4-12]$$

Deosebit interes prezintă compuşii reticulaţi cu ajutorul combinaţiilor bifuncţionale ale ciclurilor borazolice, proprietăţile lor fizico-mecanice depinzînd în principal de natura biradicalului ce realizează reticularea. Poliborazolii reticulaţi pot prezenta structuri variabile după cum biradicalul ce reticulează se fixează la atomul de bor sau azot al moleculei de borazol. Din prima categorie se cunosc polimeri tridimensionali, obţinuţi prin copolimerizarea migratoare realizată între borazoli borsubstituiţi şi hexametilendiizocianaţi:



$$+ OCN(CH_2)_6NCO \rightarrow \qquad [4-13]$$

$R = CH_3,\ -C_2H_5,\ n-C_4H_9,\ C_6H_5$ şi $-N(CH_3)_2$

Se cunosc numeroşi poliborazoli la care biradicalul reuneşte atomi de bor. O sinteză de bază în acest sens este policondensarea borazolilor—N—substituiţi, caracterizaţi prin existenţa la atomul de bor a unor atomi sau grupe mobile ca hidrogenul, clorul, grupa aminică primară şi secundară, alchilmercaptanică, cu compuşi bifuncţionali. Pe această cale s-au obţinut polimeri liniari şi tridimensionali.

4.1.1.4. Polimeri cu legături B–Cl–B

Prin hidrogenarea triclorurii de bor, sub acţiunea radiaţiilor γ rezultă HCl şi un compus macromolecular $(BCl_2)_n$ stabil la acţiunea acidului clorhidric diluat sau a soluţiilor alcaline apoase chiar la fierbere [222]:

$$2BCl_3 + H_2 \xrightarrow[Co^{60}]{\gamma} HCl + \frac{2}{n}(BCl_2)_n \qquad [4-14]$$

Un alt polimer $(BCl_3 \cdot 2CO)_n$ s-a obţinut prin tratarea triclorurii de bor cu oxid de carbon, într-un ozonizor. Polimerul se formează ca film, are miros de cedru, se înmoaie la 155 °C şi este solubil în eter şi tetraclorură de carbon [223].

Scanned with OKEN Scanner

Trihalogenurile de bor reacţionează cu cianurile de siliciu, formînd halogenurile corespunzătoare de siliciu şi un compus solid, probabil de forma $(X_2BCN)_n$ ($X = F, Cl, Br$; $R = H, CH_3$) [224].

$$R_3SiCN + BX_3 \rightarrow R_3SiCN \cdot BX_3 \rightarrow R_3SiX + 1/n\,(BX_2CN)_n \quad [4-15]$$

Acest material se descompune rapid în trihalogenură de bor şi un produs solid negru cu formula empirică BC_3N_3, care nu pare a fi însă $B(CN)_3$.

4.1.1.5. Poli(fosfinoboranii)

Proprietăţi cu totul particulare caracterizează polimerii conţinînd legături B—P, denumiţi *poli(fosfinoborani)*. Ei prezintă deosebită inerţie la acţiuni chimice şi sînt termostabili. În aceste combinaţii fosforul este donorul iar borul acceptorul de electroni. Se presupune că orbitalele *3d* ale fosforului sînt capabile de hibridizare cu electronii legăturii B—H. Aceasta determină scăderea densităţii electronice la atomul de hidrogen, ceea ce explică inerţia chimică mai ales la hidroliză a dialchilfosfinboranilor. Aceşti compuşi se pot prezenta atît ca structuri constituite din lanţuri liniare cît şi ciclice. Polimerii liniari rezultă adesea prin piroliza complexului fluorofosfinic cu boranul:

$$nR_2PH \cdot BH_3 \xrightarrow[-nH_2]{} (R_2PBH_2)_n \quad [4-16]$$

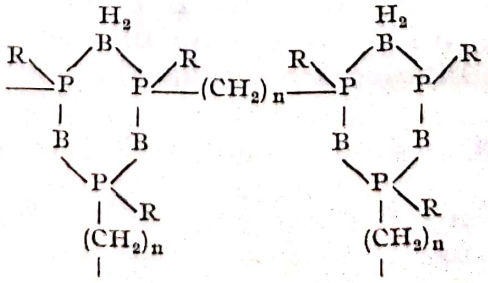
sau din trimetilsililfosfină disubstituită cu diboranul sau halogenura de dialchilboran:

$$(CH_3)_3SiPR_2 + R'_2BCl \rightarrow (R_2PBR'_2)_n + (CH_3)_3SiCl \quad [4-17]$$

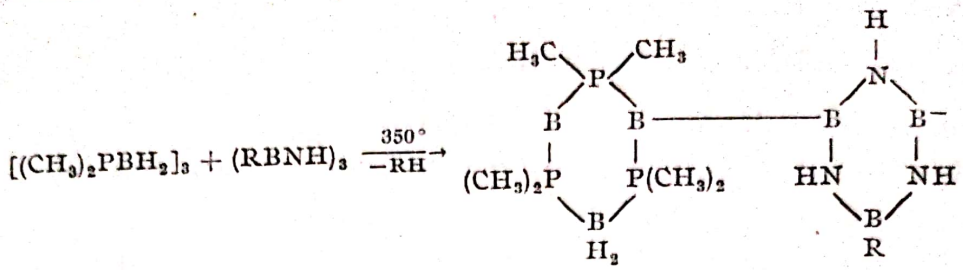
Poli(fosfinoboranii) sînt instabili termic, peste 200 °C descompunîndu-se în tri-şi tetrameri ciclici. Pentru a preveni acest efect se blochează grupele finale ale moleculelor liniare cu amine terţiare.

În condiţiile existenţei substituienţilor aromatici la bor şi fosfor se poate obţine un polimer liniar de forma $[-P(C_6H_5)B(C_6H_5)]_n$. Lipsa unei reticulări în acest caz este explicabilă prin faptul că atomii de bor şi fosfor intră în conjugare intramoleculară cu radicalii fenil corespunzători şi manifestă din acest motiv capacitate de coordinare intramoleculară.

În literatură [225] se semnalează şi existenţa poli(fosfinoboranilor) ciclici de forma:



capabili să intre în reacţii de policondensare cu borazolii formînd polimeri solizi, infuzibili, cu solubilitate redusă.



[4—18]

$R = C_4H_9;\ C_6H_5$

Pentru sinteza poli(fosfinoboranilor) se mai pot utiliza hidrurile de bor superioare. Reţelele electronic nesaturate ale acestor substanţe sînt capabile să reţină verigile fosfinice electronodonoare păstrînd legăturile rezistente B—B. S-a realizat astfel reacţia dintre pentaboran B_5H_9 şi dimetilamino-dimetilfosfină obţinîndu-se un polimer foarte rezistent, transparent, cu structura: $\{B_9H_8[(CH_3)_2P]_2(CH_3)_2N\}_n$. În această combinaţie ciclurile fosfinboranice sînt legate de agregatele borhidrurilor sub forma macromoleculelor liniare, reticulate transversal cu grupări aminice. Asemenea polimeri, s-au sintetizat plecînd spre exemplu de la carboran, prin condensarea bis(clordifenilfosfinei) decaboranului cu bis(oxidifenilfosfindecaboran) în prezenţa aminelor terţiare:

$$nClP(C_6H_5)_2B_{10}H_{12}P(C_6H_5)_2Cl + nHOP(C_6H_5)_2B_{10}H_{12}P(C_6H_5)_2OH + 2n(C_2H_5)_3N \rightarrow$$

$$\rightarrow [-OP(C_6H_5)_2B_{10}H_{12}P(C_6H_5)_2-]_{2n} + 2n(C_2H_5)_3N\cdot HCl \qquad [4-19]$$

Asemenea polimeri prin încălzire, pînă la temperatura de 320 °C nu suferă modificarea lanţurilor. Poli(fosfinoboranii) liniari sînt plastici şi puţin rezistenţi. Cei policiclici şi reticulaţi la temperatura camerei sînt materiale rigide, iar la temperaturi ridicate devin plastice; ei prezintă bună adeziune la metale şi sticlă.

4.1.1.6. Policarboranii

Carboranii sînt produsele de reacţii ale decaboranului cu combinaţii de tip acetilenic. Rezultă prin formarea interamediară a unui complex al decaboranului cu baze tip Lewis (nitrili, amine, imine, izocianaţi) descompus de acţiunea ulterioară a derivatului acetilenic:

$$B_{10}H_{14} + 2CH_3CN \rightarrow (CH_3CN)_2B_{10}H_{12} + H_2 \qquad [4-20]$$

$$(CH_3CN)_2B_{10}H_{12} + RC\equiv CR \rightarrow RC \underset{B_{10}H_{10}}{\overset{\cdots}{\rightleftharpoons}} CR' + 2CH_3CN + H_2 \qquad [4-21]$$

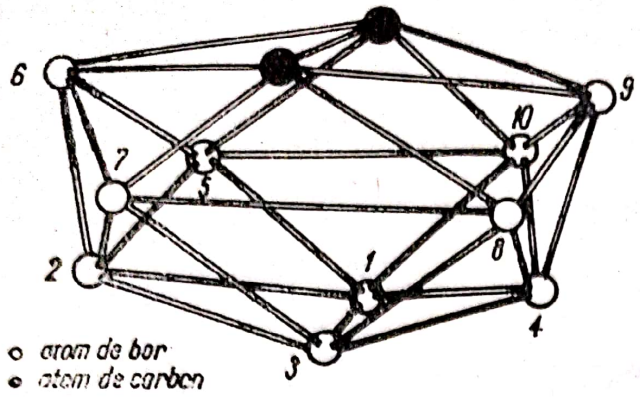


Fig. 31 Structura orto-carboranului [8]:

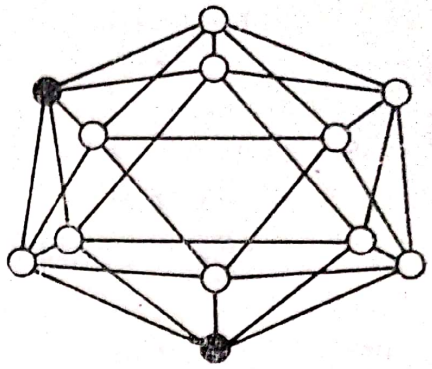
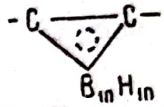
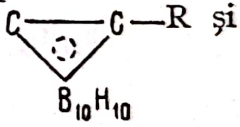


Fig. 32 Structura meta-carboranului [8]

Structura exactă a acestui compus, reprezentat simbolic prin: 

nu este încă bine cunoscută. Se consideră în genere că el constă dintr-un ciclu format din 10 atomi de bor legaţi icosaedric de 2 atomi de carbon, în care legătura C—C este orientată perpendicular pe planul determinat de poziţiile 6, 2, 4, 9 ale atomilor de bor din nucleul decaboranic, aşa cum rezultă din figura 31.

În conformitate cu recomandările Comitetului pentru nomenclatură al secţiei de chimie anorganică din cadrul Societăţii americane de chimie [226], denumirea de carborani se acordă combinaţiilor conţinînd cicluri în care atomii de carbon se definesc ca heteroatomi şi se indică prin cifrele 1, 2. Aceste combinaţii se exprimă prin formula generală 

şi se definesc ca orto-carborani.

Atomii de bor din grupa carboranică se stabilizează prin electronii π ai derivatului acetilenic. Din acest motiv *o*-carboranii sînt incomparabil mai stabili termic şi la oxidare, comparativ cu decaboranul. Totuşi încălzirea *o*-carboranului peste 475° determină izomerizarea sa la *m*-carboran (fig. 32).

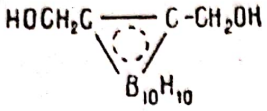
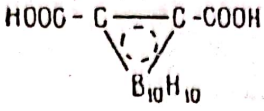
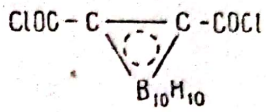
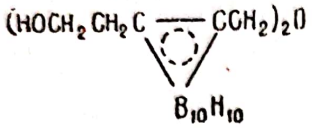
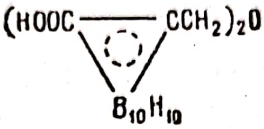
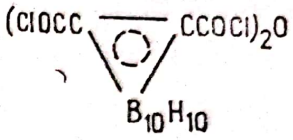
Se presupune că izomerizarea termică a *o*-carboranului de tip icosaedric, caracterizată prin legătura C—C tensionată transformă această combinaţie într-o alta stabilă (forma meta), netensionată. În această structură atomii de carbon, devin cu totul analogi celor de bor şi iau parte la formarea legăturilor tricentrale, cu cei mai apropiaţi atomi de bor.

Dintre polimerii carboranului descrişi în literatura de specialitate mai bine studiaţi sînt poli(estercarboranii) rezultînd prin reacţia diolilor carboranici sau cloranhidridelor acide. În tabela 26 sînt prezentate cîteva componente utilizate la obţinerea policarboranilor.

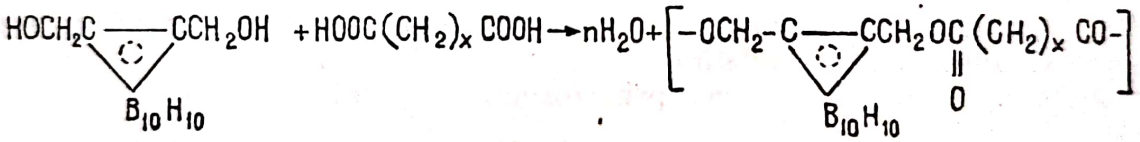
Sinteza acestor polimeri s-a realizat prin policondensarea diolilor carboranici organici sau fluoroorganici şi acizi bibazici sau cu cloranhidridele lor.

Tabela 26

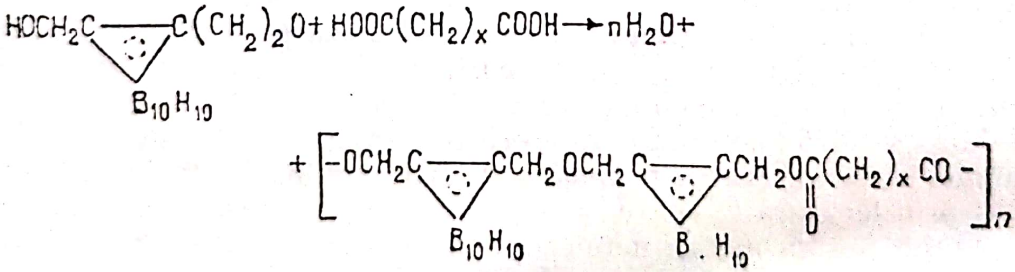
Componentele principale în obținerea poliestercarboranilor [227]

Diolicarboranici	Diacizi carboranici	Cloranhidride ale acizilor carboranici
		
		
	$HOOCCB_{10}H_{10}CCOOH$	

Poli(estercarboranii) acizilor dicarbonici prezintă mase moleculare de 2 000—3 000 și rezultă prin policondensarea carborandiolilor cu diferiți acizi dicarbonici sau cloranhidridele lor:



[4—22]

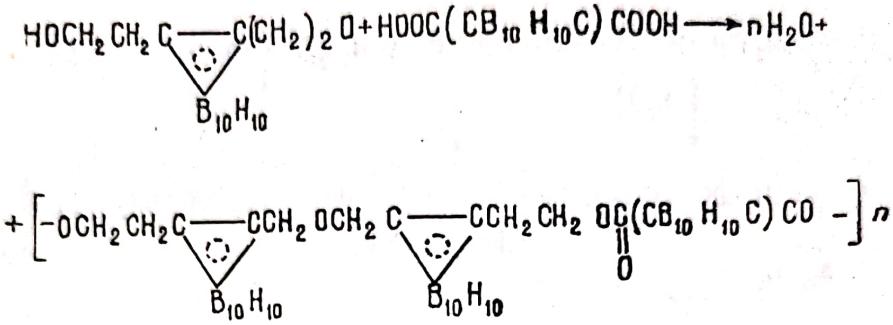


[4—23]

Grupa carboran reprezintă o sferă cu o rază efectivă van der Waals de 4 Å. Cercetînd proprietățile polimerilor carboranici obținuți s-a constatat că gruparea carboranică împiedică împachetarea compactă a macromoleculelor și cristalizarea ulterioară a polimerului. Dacă ambele componente ce participă la sinteza unui poliester conțin gruparea carboran se constată o acțiune negativă atît de evidentă încît, sau formarea compusului macromolecular însuși devine imposibilă, sau combinațiile rezultate au masă

moleculară coborîtă. Se presupune că prin creşterea distanţei dintre nucleul carboranic şi grupele funcţionale se va asigura diminuarea influenţei factorului steric pe care o implică existenţa nucleului carboranic.

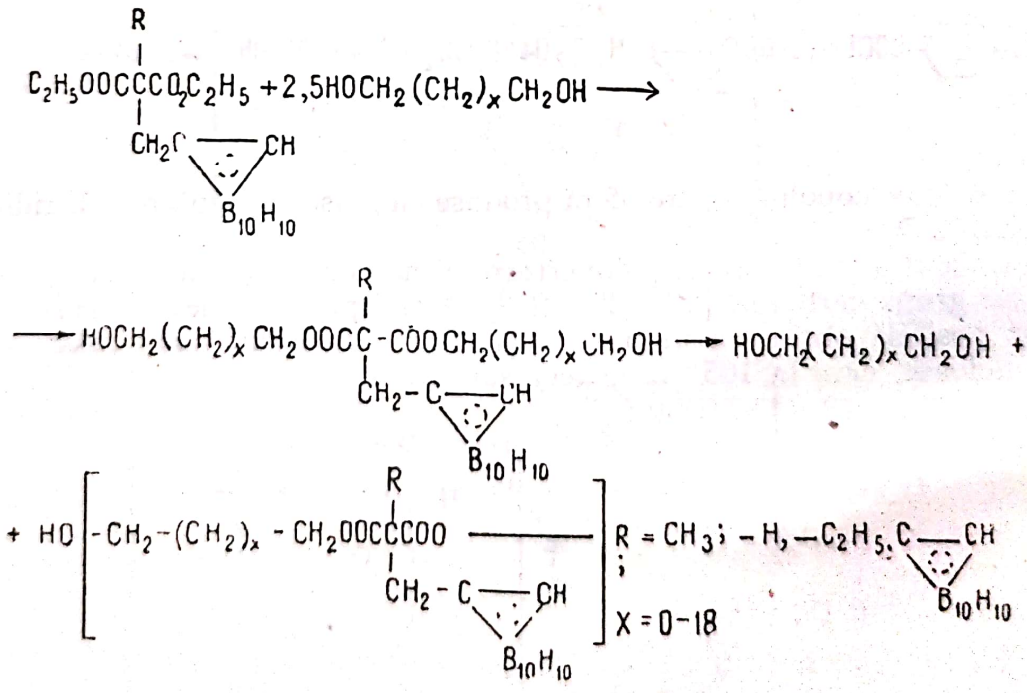
Prin reacţia esterului bis(oxietil-1-carboranil metilic) cu acidul *m*-carborandicarbonic rezultă compuşi macromoleculari sticloşi, caracterizaţi printr-o cristalinitate bună, probabil datorită posibilităţilor de împachetare mai compactă a lanţurilor macromoleculare



[4—24]

Efectele sterice şi inductive ale grupelor carboranice, ce inhibă procesul de polimerizare se produc atunci cînd grupele carboranice se găsesc în catena laterală.

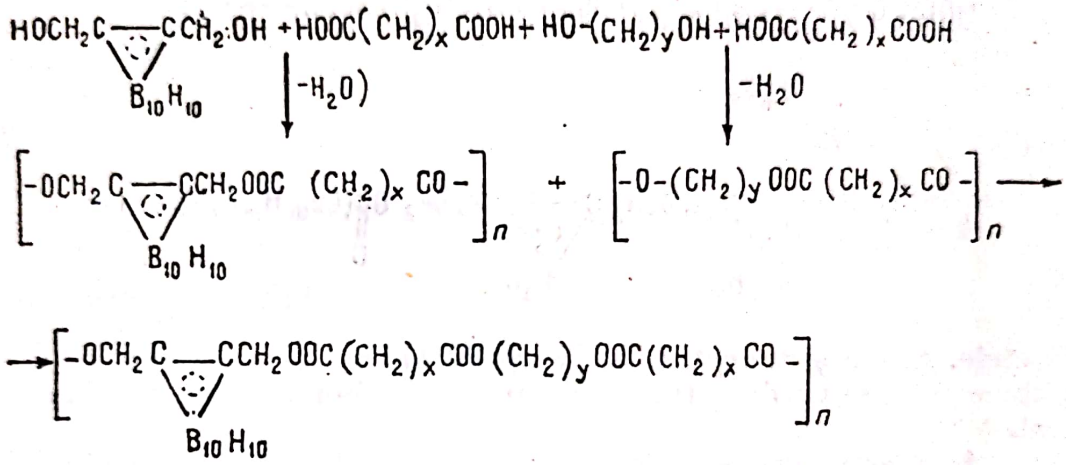
Astfel în reacţia de esterificare a carboranmalonaţilor cu glicolii [227] rezultă polimerii corespunzători. Procesul se desfăşoară prin formarea unui produs intermediar de adiţie a diolului la diesterul carboranic, urmată de autocondensarea acestuia generînd un polimer liniar prin eliminare simultană de glicol:



[4—25]

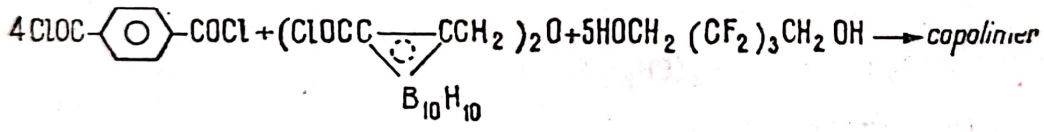
Produsele obţinute reprezintă materiale sticloase cu masă moleculară relativ scăzută. Încercările de a creşte lungimea lanţurilor acestor polimeri au rămas fără succes chiar atunci cînd s-au utilizat solvenţi cu puncte de fierbere ridicate sau s-a modificat raportul molar dintre reactanţi.

Rezultate îmbunătăţite s-au obţinut trecînd la obţinerea policarboranilor miceşti [228]. Astfel plecînd de la 1,2 bis(oximetil) carborandiol, dietilenglicol şi acizidicarbonici, sinteza poate decurge după schema:



[4—26]

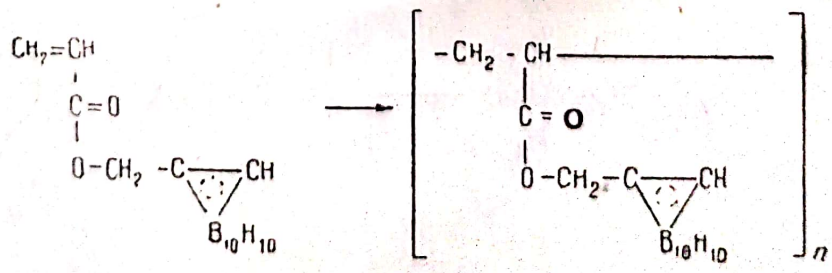
sau asemănător, utilizînd însă cloranhidridele acidului tereftalic cu acizi dicarbonici şi dioli fluorohidrocarbonaţi:



[4—27]

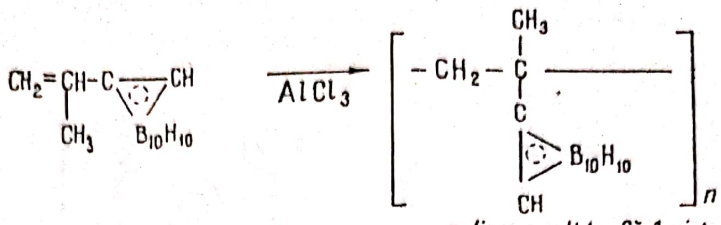
Metodele de copolimerizare oferă produse cu mase moleculare mai ridicate atingînd 2 500—3 300.

S-au făcut şi încercări de polimerizare a monomerilor conţinînd în structura lor grupa carboran [227, 229, 230]. Astfel prin polimerizare radicalică a fost posibilă obţinerea unui homopolimer, sub forma unei mase solide sfărîmicioase, care la 165° ia aspect cauciucos:



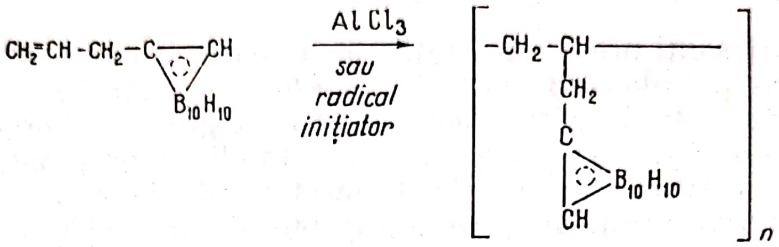
[4—28]

sau alte exemple de polimerizare:



[4—29]

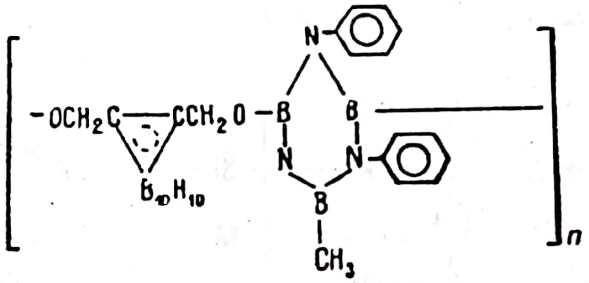
polimer solid, sfărîmicios



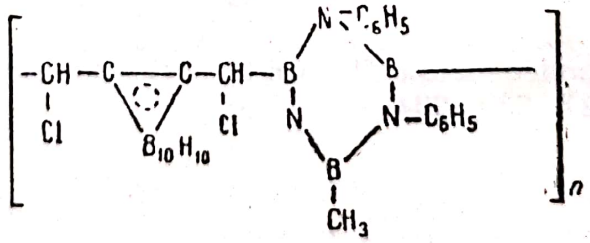
[4—30]

polimer termoplastic

Polimeri cu deosebite proprietăţi de termostabilitate şi stabilitate chimică s-au obţinut prin reacţia carboranilor cu borazolii [231]. Astfel reacţia B-metil-N-trifenilborazolului cu 1, 2 bisoximetil carboranul:

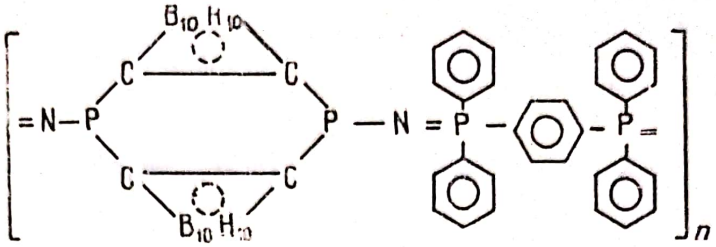


sau cu diclormetilcarboranul:



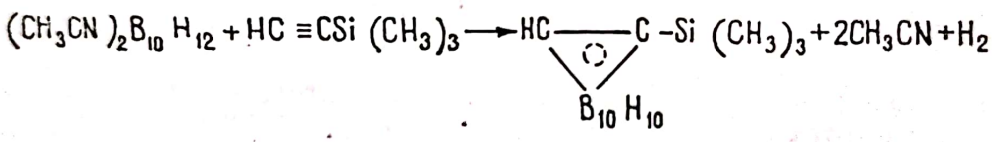
Înaltă termostabilitate şi rezistenţă chimică la hidroliză prezintă poli(fosfinocarboranii), obţinuţi prin acţiunea dilitiu-carboranului asupra clorfos-

finei conținînd 1—3 atomi de clor. Produsul reacției dilitiucarboranului cu triclorura de fosfor și azida de sodiu prin copolimerizare cu $[(C_6H_5)_2P]_2C_6H_4$ dă un polimer cu structura:



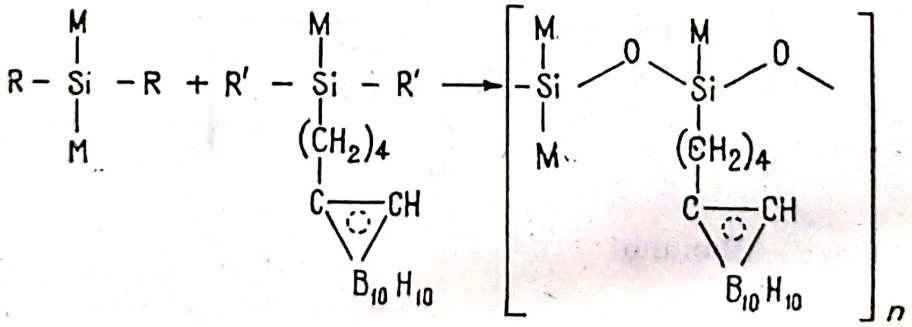
[232]

Polimeri interesanți prin proprietățile lor tehnice s-au obținut din reacția carboranilor cu polisiloxanii. Primele sinteze au urmărit realizarea unor compuși care să conțină legături nemijlocite între grupa carboran și atomul de siliciu, dar s-a constatat că aceștia sînt instabili termic și hidrolitic. Prin reacția etiniltrimetilsilanului cu 6,9 bis(acetonitril) decaboran rezultă un produs caracterizat printr-un punct de topire de 80—85 °C,



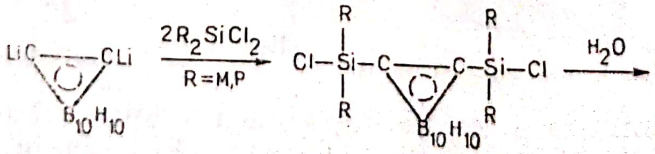
[4—31]

sau polimeri cu masă moleculară mai ridicată (13 000), flexibili, solubili în acetonă, prezentînd proprietăți de curgere la 100°, termostabili pînă la 400 °C. Se sintetizează din [230, 231]:



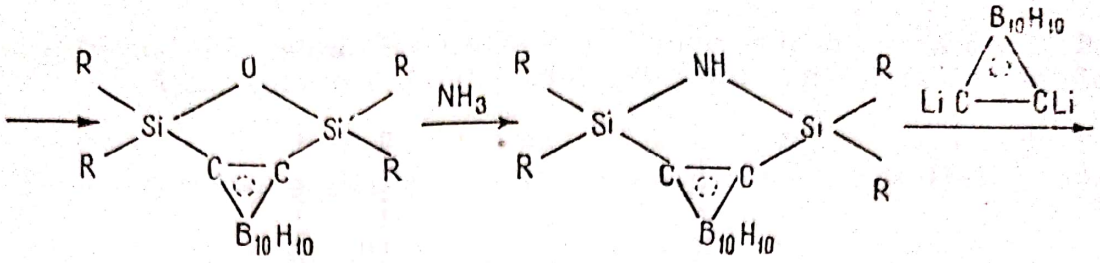
[4—32]

Încercările de a policondensa siloxani cu carborani au condus la formarea heterociclurilor [227, 233, 234]:

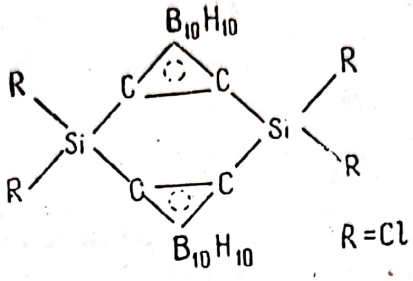


[4—33]

1,2 *bis (clorsilil) carboran*



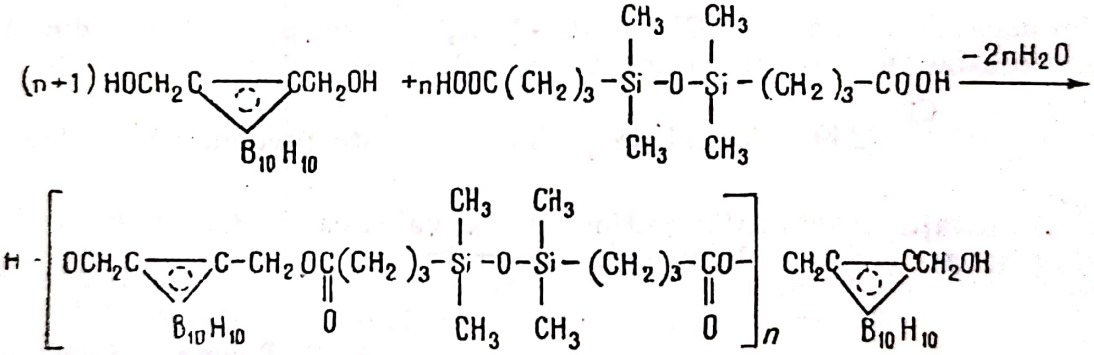
[4—33]



[4—34]

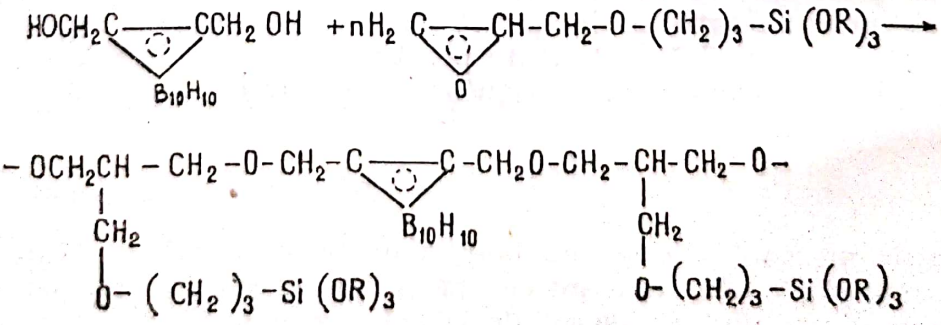
Totuși polimeri liniari, în care grupa carboran este legată indirect de atomul de siliciu au putut fi obținuți, chiar prin reacții de policondensare sau copolimerizare migratoare [235, 236]:

Un polimer, aparținînd primului tip de reacție rezultă din interacțiunea 1, 2 bis (oximetil) carboranului cu acidul bis(dimetilsiloxipropil) dicarbonic:



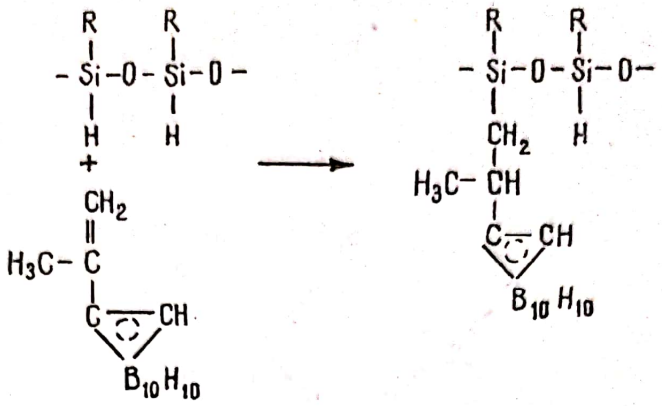
[4—35]

S-a cercetat de asemenea reacția de copolimerizare prin migrare dintre epoxipropoxipropiltrietoxisilanul cu 1, 2 bis (oximetil) carboranul. Ea decurge după următoarea schemă:



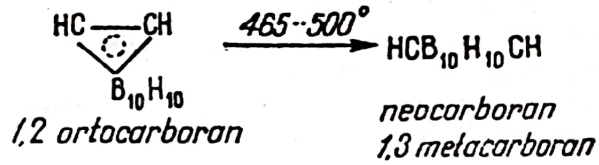
[4—36]

Literatura descrie şi compuşi macromoleculari formaţi din lanţuri principale polisiloxanice încadrate de grupe laterale carboran [237]:



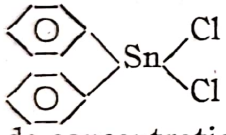
[4—37]

O nouă direcţie de lucru în domeniul polimerilor carboranici este izomerizarea carboranilor la neocarborani [238]:



1,2 ortocarboran *neocarboran* *1,3 metacarboran*

[4—38]

Polimeri de forma $-[-CB_{10}H_{10}C-M(R_2)-]_n$ se pot prepara din dilitiu neocarboran şi o dihalogenură de dialchil sau metadiaril de forma:  [239]. Gradul de polimerizare este predominant influenţat de concentraţia reactanţilor putînd atinge valoarea 5750. Produsele sînt stabile în aer şi nu se descompun la temperatura de înmuiere.

4.1.2. Polimerii aluminiului

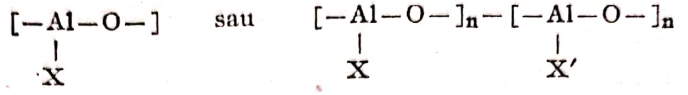
Nu se cunosc pînă în prezent compuşi macromoleculari conţinînd catene de bază formate din legături Al—Al. S-au sintetizat însă polimeri caracterizaţi prin prezenţa legăturilor Al—O sau Al—N şi deşi deocamdată produsele obţinute nu satisfac din punct de vedere al stabilităţii chimice, se desfăşoară o considerabilă activitate pentru a găsi metode perfecţionate de preparare, care să confere combinaţiilor stabilitate convenabilă.

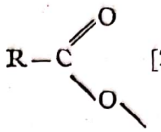
4.1.2.1. Polimeri cu legături Al—O

Combinaţiile macromoleculare cu lanţuri de bază Al—O se obţin uşor prin reacţia alcoxizilor de aluminiu cu apă, acizi organici, amide sau dioli. Rezultă polimeri, variind ca aspect de la cel cauciucos la cel al solidelor

tari, sfărîmicioase, utilizabili ca lubrifianţi, combustibili aditivi, agenţi de reticulare. Ei au devenit apţi în producerea răşinilor, cauciucurilor, vopselelor, emailurilor, lacurilor, cernelii, etc [240—246].

O condiţie impusă acestor structuri este ca aluminiul ce intră în constituţia lanţului principal Al—O să fie prevăzut cu substituienţi fixaţi tricoordinat:

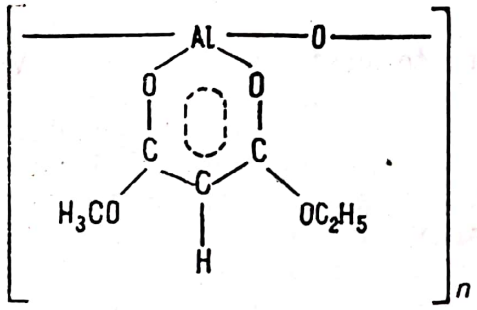


X = RO [247]; R_3SiO [247,248];  [248] sau

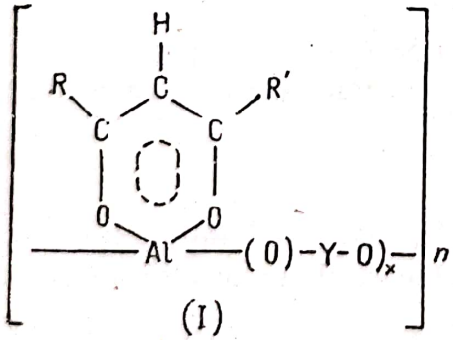
R(RO)P(O)O— [249]

În scopul ridicării stabilităţii hidrolitice s-au făcut eforturi pentru obţinerea compuşilor de aluminiu în care acesta să se lege tetracoordinat. Polimerii rezultaţi au fost de tip chelat.

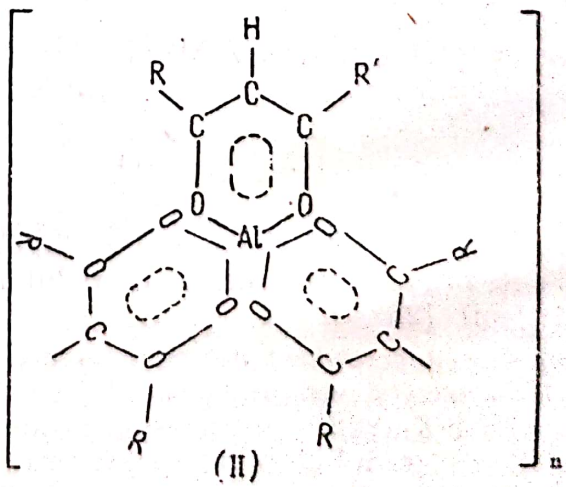
Un prim exemplu este cel în care unitatea structurală este etil-acetoacetatul de aluminiu [250]:



S-au preparat de asemenea polimeri conţinînd aluminiul legat chelatic prin punţi diolice (*I*), sau utilizînd liganzi de tipul 3,5 diacetil — 2,6 heptandionei (*II*) mult mai rezistenţi din punct de vedere hidrolitic:

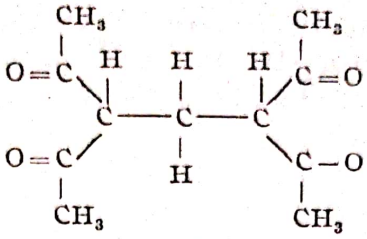


(I)



(II)

Agentul de chelare este

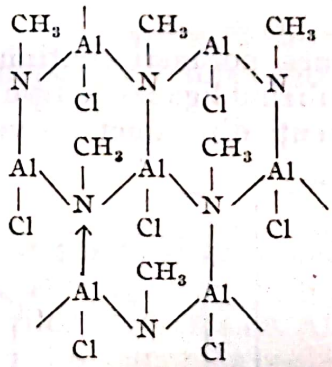


3,5-diacetil, 2,6-heptandionă

4.1.2.2. Polimeri cu legături Al–N

În scopul obținerii polimerilor elementorganici cu lanțuri macromoleculare chimic stabile, mai ales la acțiuni hidrolitice, eforturi deosebite s-au concentrat în domeniul polimerilor conținînd legături Al—N. Ei prezintă de regulă dificultatea de a fi instabili hidrolitic și de a se dizolva ușor în acizi și baze.

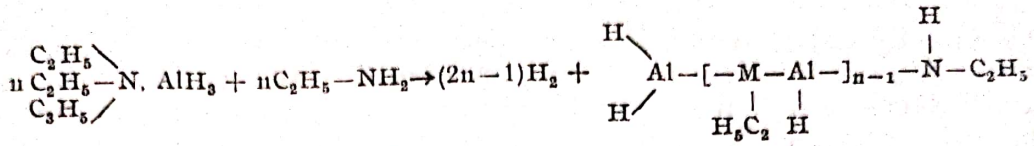
Un polimer interesant este cel studiat de către A. W. Lanbengayer [251] $[CH_3—N=Al—Cl]_n$ reprezentînd un material solid, alb, insolubil în solvenți organici. Reacționează încet cu apa, dar complet și se dizolvă repede în acizi minerali diluați sau în alcalii. I s-a stribuit o structură în care aluminiul și azotul se leagă tetracoordinat ceea ce este în concordanță cu proprietățile sale: amorf, insolubil, nevolatil:



S-au preparat totuși polimeri pe bază de Al—N, complet insolubili în dizolvanți organici, plecînd de la alchilamine și alan sau clorură de trietil sau trifenil [252—257].

Un sistem interesant, este cel care utilizează ca parteneri inițiali amestecuri de benzen și etilamină sau trietilamină alan $[N(C_2H_5)_3AlH_3]$ și care tratate la 195—205 °C furnizează de asemenea polimeri insolubili, fuzibili în funcție de gradul de polimerizare între 190—194° ($n = 3$) sau peste 300°

(n=35). Ambele tipuri corespund structurii : $[C_2H_5NAlH_3]_x$. Reacţia ce stă la baza obţinerii lor este [257[



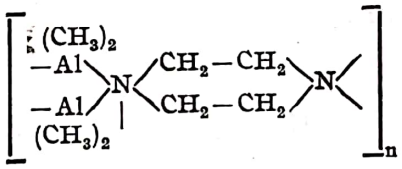
[4—39]

Acestora li s-au atribuit stucturi spaţiale cubice formate din legături Al—N.

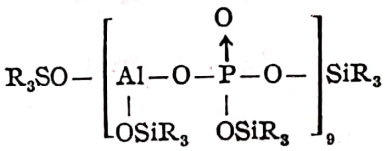
Utilizînd partenei aromatici [258[(trilenilalan şi arilamine) rezultă tetrameri cristalini cu puncte de topire depăşind 300°C dar sensibil în schimb la acţiunea oxigenului şi umidităţii.

S-au obţinut polimeri ai aluminiului, conţinînd 3 elemente în lanţul de bază, caracterizaţi prin legături Al—O—P [8], Al—O—Si— [8], Al——N—C [259].

Din ultima categorie s-au obţinut combinaţii în care unităţile Al—N se leagă prin grupe organice, dînd o unitate structurală construită pe scheletul Al—N—C, prezentînd stabilitate la acţiunea apei şi termostate în aer pînă la 200°:



Gruparea RSiO, a fost intens utilizată de Andrianov şi colab., în studiul heteropolimerilor cu aluminiu, conţinînd 3 elemente în lanţul principal şi urmărind mai ales stabilizarea legăturii Al—C. Un asemenea exemplu este [246]:



Polimerii conţinînd lanţuri de Al—O—Si— vor fi discutaţi în cadrul compuşilor elementorganici ai siliciului.

4.2. POLIMERII SILICIULUI, GERMANIULUI, STANIULUI ŞI PLUMBULUI

Grupa IV-a sistemului periodic, conţine cele mai multe elemente larg întrebuinţate la obţinerea diferitelor tipuri de polimeri elementorganici. Se cunosc combinaţii polimerizate care conţin următoarele elemente din grupa IV: carbon, siliciu, titan, germaniu, zirconiu, staniu, plumb.

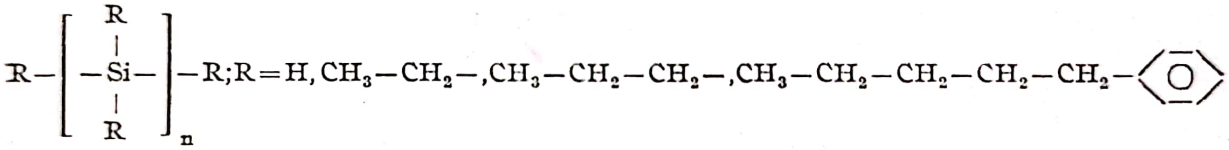
Scanned with OKEN Scanner

4.2.1. Polimerii siliciului

Chimia polimerilor organosilicici, s-a dezvoltat actualmente în așa măsură, încît în paragraful de față nu ne propunem decît o trecere în revistă sistematică și succintă a tipurilor fundamentale de legături, alcătuind scheletul de bază a numeroși polimeri, cu proprietăți tehnice interesante, siliciul fiind al doilea element după carbon ai cărui polimeri au utilizări practice dintre cele mai diverse. Ei se utilizează ca soluții siliconice, uleiuri, cauciucuri și lacuri, substanțe de impregnare textilă.

Calitatea principală a acestor compuși macromoleculari este termostabilitatea lor ridicată permițînd utilizarea în instalații ce funcționează timp îndelungat la temperaturi ridicate (pînă la 260°C).

Polimerii alcătuiți exclusiv din legături Si—Si sînt în genere produse cu masă moleculară redusă și sensibili la atacul chimic, mai ales atunci cînd conțin legături reactive Si—H. Înlocuirea acestora cu legături de tip Si—R (R — radicali organici) a favorizat reducerea susceptibilității la atacul chimic; astfel homologii inferiori ($n = 2—7$) ai dimetilsilanului sînt stabili față de acidul sulfuric concentrat, la rece, iar cei superiori ($n = 55$), devin insensibili și la acțiunea soluțiilor alcaline apoase [260, 261]. Acești polimeri corespund structurii:



Poli(difenilsilanul) insolubil, manifestă deosebită rezistență la atacul soluțiilor apoase alcaline, chiar la fierbere, în schimb suferă oxidări în prezența aerului atmosferic, lucrînd în toluen la 100° [260, 261]. Acțiunea piridinei în stare umedă determină ruperea legăturilor Si—Si transformîndu-le în legături de tip Si—O.

Pentru îmbunătățirea proprietăților, mai ales de rezistență chimică, s-a trecut la transformarea homopolimerilor de siliciu în combinații conținînd alte tipuri de legături, mai stabile.

4.2.1.1. Polimeri cu legături Si—O

Polimerii cu cea mai largă răspîndire industrială sînt cei ce conțin Si—O în lanțul principal.

Luînd în considerare calculele lui R. J. Thompson [262] rezultate din căldurile de ardere ale siloxanilor, ale lui I. S. Tannenbaum [263] determinate din cele ale silanilor, sau valorile obținute de T. Tanaka și J. T. Watase [264] din evaluarea căldurilor de ardere ale oxisilanilor organici și siloxanilor rezultă valoarea energiilor de legătură ale diferitelor tipuri de legături Si—E (tabela 27). Se pare că energia legăturii Si—C

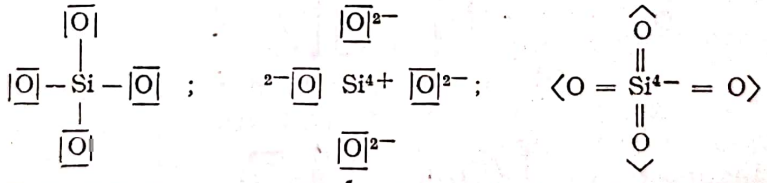
Tabela 27

Energii de legătură în kcal/mol [265]

Tipul de legătură	Valori după Pauling [266]	Valori după alţi autori
Si—O	88,2	106, [266]; 117 [263]; 101—102 [264]
C—O	84,0	80,9 [266]; 64 [262]; 52—76 [263]
Si—C	69,3	75,0 [266]
Si—Si	42,2	51,3 [267]
C—C	83,1	84,9 [266]
Si—H	70,4	79,9 [267]
C—H	98,8	98,1 [266]
Si—F	129,3	147,1 [267]
C—F	105,4	102 [266]
Si—Cl	85,7	90,3 [267]
C—Cl	78,5	77,9 [266]

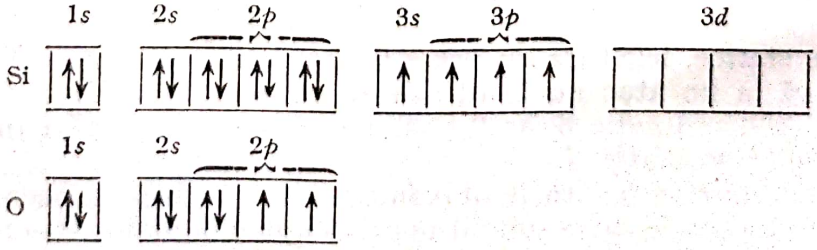
depinde de natura radicalilor organici fixaţi la atomul de siliciu ($CH_3—Si$ = = 79; $C_2H_5—Si$ = 62; $C_4H_9—Si$ = 54 kcal/mol), iar în ceea ce priveşte legătura Si—O nu este depăşită în domeniul combinaţiilor acestui element decît de cea Si—F; dacă luăm în considerare valorile determinate de Pauling legătura C—F este mai puternică, după alte date, ea este mai slabă sau cel mult egală. În genere însă energia legăturii siloxanice este superioară legăturilor C—C şi Si—C, ceea ce explică marea afinitate a siliciului faţă de oxigen, constituind principiul dominant al chimiei siliciului.

Analizînd legătura Si—O din punct de vedere electronic, se constată că distanţele nucleare Si—O sînt considerabil mai mici decît suma razelor ionice, ceea ce este valabil şi pentru poli(metilsiloxani). Pentru a explica această diferenţă se admite [265] că legătura siloxanică reprezintă o legătură de rezonanţă la formarea căreia participă trei efecte limită, care pentru complexul SiO_4 se pot reprezenta, după cum urmează:

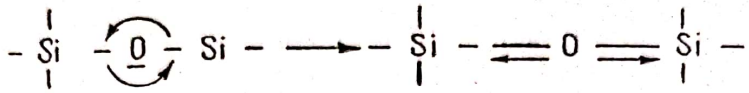


Forma covalentă Forma polară Forma de dublă legătură

Capacitatea atomului de siliciu, de a forma părţi de legătură dublă cu cel de oxigen are la bază aptitudinea sa de a ocupa nivelele 3*d* necomplete, aşa cum rezultă din schema orbitalilor:

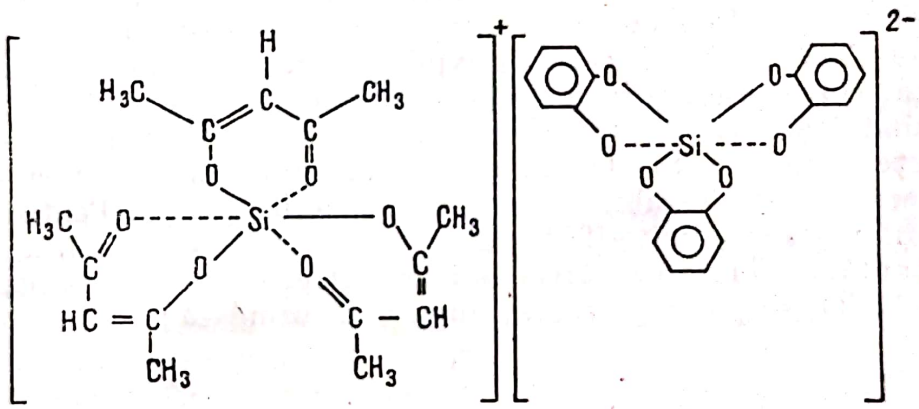


În cazul formării legăturilor cu un partener, care analog siliciului, posedă perechi de electroni neparticipanți, nu acționează deci numai electronii 3*s* ci și 3*p* ai Si ca hibrid sp^3, față de electronii de valență *p* ai oxigenului, ci pot fi atrase în orbitalii 3*d* neocupați ai siliciului și perechile de electroni neparticipanți ai oxigenului:

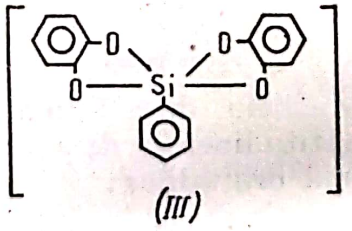


Capacitatea de a ocupa nivelele 3*d* explică și faptul că siliciul poate deveni penta-, respectiv hexacoordinat, pe baza legăturilor hibride sp^3d și sp^3d^2, favorizate mai ales de parteneri puternic electronodonori.

În împrejurări speciale, mai ales în combinații chelatice siliciul poate manifesta față de oxigen numărul de coordinație 6, ca în complexul cationic cu acetil-acetona (*I*) sau în cel anionic cu pirocatehina (*II*). În complexul cu pirocatehina atunci cînd are ca grupă substituientă restul fenilic, siliciul se prezintă pentacoordinat (*III*).



(*I*) (*II*)

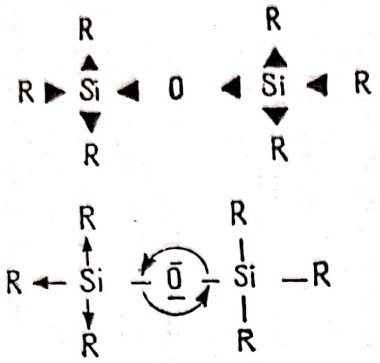


(*III*)

Din cauze sterice, legătura cu peste 6 parteneri pare puțin posibilă. S-a arătat însă că la un atac nucleofil asupra cationului acetil-acetonat de Si cu numărul de coordinație 6, ar fi posibilă apariția unei stări intermediare cu număr de coordinație 7.

Structura de bază a legăturii siloxanice „neperturbate" descrisă mai sus se modifică inductiv de către substituienți. După modul de acțiune al substi-

tuienţilor — ca donori, sau acceptori de electroni se pot reprezenta următoarele cazuri:



Legătura Si—O—Si slăbită
Legătura Si—R întărită
R = donor de electroni
Legătura Si—O—Si întărită
Legătura Si—R slăbită
R = acceptor de electroni

Compuşii macromoleculari caracterizaţi prin legături Si—O poartă denumirea de polisiloxani sau siliconi şi în funcţie de structura lor se grupează în patru categorii principale:

1) *Polisiloxani liniari,* corespunzînd structural formulei

$$R_3SiO[-R_2SiO-]_nSiR_3;$$

2) *Polisiloxani ramificaţi,* care se dezvoltă pe un suport tri- sau tetrafuncţional, centrul de ramificare aparţinînd unui lanţ liniar sau unui ciclu. Ramificarea spre deosebire de reticulare nu determină o întindere esenţial mai mare a moleculei;

3) *Polimeri ciclici,* constituiţi din cicluri siloxanice. Unitatea lor structurală poate fi constituită din molecule monociclice formate din unităţi siloxanice bifuncţionale, caracterizate în genere prin simbolul B_n, sau policiclice la alcătuirea cărora nu participă numai unităţi bifuncţionale (B) ci şi trifuncţionale (T). În cadrul sistemelor policiclice mai apar două grupe speciale — spirociclice, cînd la formarea policiclului participă unităţi siloxanice tetrafuncţionale (Q) sau sferociclice — la alcătuirea cărora iau parte molecule mici, izomere, de formă aproximativ sferică, constituite din mai multe cicluri. Simbolul lor este T_n;.

4) *Polimeri reticulaţi,* caracterizaţi prin aceea că macromoleculele liniare sau ciclice se reunesc prin unităţi T sau Q în structuri reticulate bi- sau tridimensional. Aceste structuri îndeplinesc un rol însemnat în domeniul materialelor siliconice tehnice.

4.2.1.1.1. **Poli(organosiloxani) liniari.** Moleculele organosiloxanice liniare sînt de dimensiuni foarte diferite. Lanţul cel mai scurt constă din legarea a doi atomi de siliciu prin intermediul unei punţi de oxigen, caracteristică pentru hexaorganosiloxani:

$$R_3Si-O-SiR_3$$

Prin introducerea treptată a unităţilor siloxanice bifuncţionale se obţin poli(organosiloxani) inferiori. Creşterea lanţului se poate conduce în continuare pînă la minimum 10 000 unităţi B, cu condiţia să nu existe centre de ramificare sau reticulare de tip T sau Q.

Tipuri de poli(organosiloxani) liniari

Poli(organosiloxani) liniari nefuncționali	Poli(organoxiloxani) liniari siliciu-funcționali	Poli(organosiloxani) liniari organofuncționali
1	2	3
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_5Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_6Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_7Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_8Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_9Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)_3$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiOSiC_2H_5(CH_3)_2$ $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$ $(CH_3)_3SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_2Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_3Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_4Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]Si-$ $-(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_2Si-$ $-(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_3Si-$ $-(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_4Si-$ $-(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_3)_3SiO[(C_3H_7)_2SiO]Si(CH_3)_3$ $(C_3H_7)_3SiO[(C_3H_6)_2SiO]Si(C_3H_7)_3$ $(CH_3)_3SiO[(C_4H_7)_2SiO]Si(CH_3)_3$ $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ $(CH_3)_2(C_6H_5)SiOSi(CH_3)_2(C_6H_5)$ $(CH_3)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2(C_6H_5)$ $(CH_3)(C_6H_5)_2SiO[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)-$ $-(C_6H_5)_2$	a) Cu legături Si—Cl: $Cl[(CH_3)_2SiO)Si(CH_3)_2]Cl$ $Cl[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_2Cl$ $Cl[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_2Cl$ $Cl[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_2Cl$ $Cl[(CH_3)_2SiO]_5Si(CH_3)_2Cl$ $Cl[(CH_3)(C_6H_5)SiO]Si(CH_3)-$ $-(C_6H_5)Cl$ $Cl[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3Si(CH_3)-$ $-(C_6H_5)Cl$ $Cl[(C_6H_5)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2Cl$ b) Cu legături Si—OR $CH_3O[CH_3(CH_3O)SiO]_2CH_3$ $CH_3O[CH_3(CH_3O)SiO]_3CH_3$ $CH_3O[CH_3(CH_3O)SiO]_4CH_3$ $C_2H_5O[CH_3(C_2H_5)SiO]_2C_2H_5$ $C_2H_5O[CH_3(C_2H_5O)SiO]_3C_2H_5$ $C_2H_5O[CH_3(C_2H_5O)SiO]_4C_2H_5$ $C_2H_5O[CH_3(C_2H_5O)SiO]_5C_2H_5$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_2CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_3CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_4CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_5CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_6CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_7CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_8CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_9CH_3$ $C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_{10}C_2H_5$ (I) (II) $(C_2H_5O)_2C_6H_5SiOSiC_6H_5-$ $-(OC_2H_5)_2$	a) Cu grupe alchil $(CH_2=CH)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH=CH_2)$ $(CH_2=CH)(CH_3)(HO)SiOSi(OH)(CH_3)(CH=CH_2)$ $(CH_2=CH)(C_6H_5)(HO)SiOSi(OH)(C_6H_5)(CH=CH_2)$ $(CH_2=CH)(CH_3O)_2SiOSi(OCH_3)_2(CH=CH_2)$ $(CH_2=CH)(C_2H_5O)_2SiOSi(OC_2H_5)_2(CH=CH_2)$ $(CH_2=CH-CH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$ $(CH_2=CH-CH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2-CH=CH_2)$ (I) $(CH_2=CH-CH_2)_2(CH_3)SiOSi(CH_3)(CH_2CH=CH_2)_2$ $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2(CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2)$ $CH_2=C(CH_3)COOCH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2OOC-$ $-(CH_3)C=CH_2$ $(CH_3)_3SiO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]_2Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]_3Si(CH_3)_3$ $(CH_3)SiO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]_4Si(CH_3)_3$ $(CH_3)9iO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]_5Si(CG_3)_3$ b) Cu grupe halogen-organice $(ClCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$ $(ClCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2Cl$ $(ClCH_2)(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_2-(CH_2Cl)$ $(ClCH_2)(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_2-(CH_2Cl)$ $(ClCH_2)(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_5Si(CH_3)_2-(CH_2Cl)$ c) Cu grupe hidroxiorganice (esteri) $(HOCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2OH$ $(CH_3COOCH_2)(CH_3)_2SiO(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2-$ $-(CH_2OOCCH_3)$ d) Cu grupe aminoaromatice $(H_2NCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2NH_2)\cdot 2HCl$ $(H_2NCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2-CH_2-NH_2)$

Scanned with OKEN Scanner

$(CH_3)(C_6H_5)_2SiO[(CH_3)(C_6H_5SiO]Si-$
$(CH_3)(C_6H_5)_2$
$(CH_3)SiO[(CH_2=CH)(CH_3SiO]_5Si(CH_3)_3$
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3$
$(CH_3)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)(C_6H_5)_2$
$(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)(C_6H_5)_2$
$C_2H_5(C_6H_5)_2SiOSiC_2H_5(C_6H_5)_2$
$(CH_3)_3SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]_3Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(C_6H_5)_2SiO]Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(C_6H_5)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiO[(CH_3)_2SiO]Si-$
$-(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]-$
$-Si(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C\ H_5)SiO[(C_6H_5)SiO](CH_3)_2-$
$-(C_6H_5)$

(III)
(IV)
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_2i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_2i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_3i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_4i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_5i\text{-}C_3H_7$
$C_4H_9O[(CH_3)_2SiO]_3C_4H_9$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_2C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_3C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_4C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_5C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_7C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_6C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]C_6H_5$

c) Cu legături Si—H

$H(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$H(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2H$
$H_2(CH_3)SiOSi(CH_3)H_2$
$H(CH_3)_2SiO[CH_3Si(H)O]_nSi(CH_3)_2H$
$n = 0 + 3$
$(CH_3)_3SiO[CH_3Si(H)O]\ Si(CH_3)_3$
$n = 0 - 5$

d) Cu legături Si—OH

$HO[CH_3)_2SiO]\ H \qquad n = 2 - 9$
$HO[(CH_3)C_6H_5SiO]_2H$
$HO[(C_6H_5)_2SiO]\ H \qquad n = 2 - 4$

$[H_2N(CH_2)_4[(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2](CH_2)_4NH_2]$

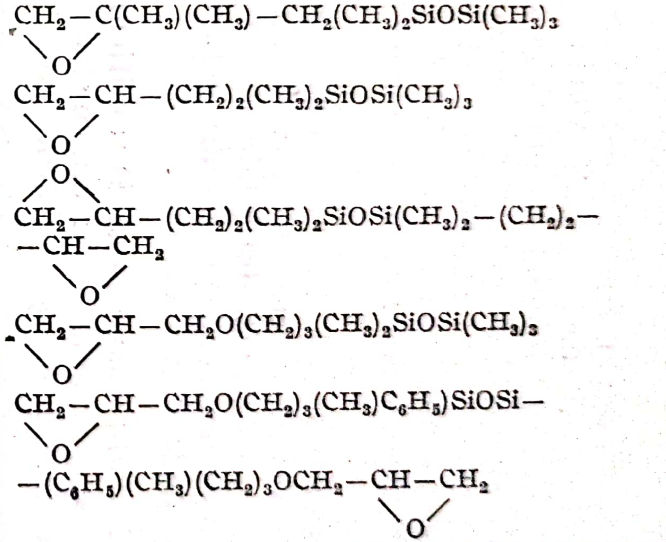
e) Cu grupe carboxiorganice (esteri)

$HOOCCH_2CH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$
$HOOC(CH_2)_3(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_3COOH$
$(p\text{-}HOOC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(p\text{-}C_6H_4COOH)$
$[p\text{-}HOOCC_6H_4)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2]_2O$
$C_2H_5OOC(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_2-COOC_2H_5$
$C_2H_5OOC(CN)CHCH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2CH-$
$-(CN)COOC_2H_5$
$(p\text{-}CH_3-OOCC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2-$
$-(p\text{-}C_6H_4COOCH_3)$
$[p\text{-}CH_3-OOCC_6H_4)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2]_2O$

f) Cu grupe cianoorganice

$(NCCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$(p\text{-}NCC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(p\text{-}C_6H_4CN)$

g) Cu grupe epoxiorganice



(I) = $C_2H_5O(CH_3)_2SiO[(C_6H_5)_2SiO(CH_3)_2SiO]C_2H_5$
(II) = $C_2H_5O(CH_3)_2SiO[(C_6H_5)_2SiO(CH_3)_2SiO]_2C_2H_5$
(III) = $(C_2H_5O)_2(C_6H_4)SiO[(C_2H_5O)(C_6H_5)SiO]Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_2$
(IV) = $(C_2H_5O)_2(C_6H_5)SiO[(C_2H_5O)(C_6H_5)SiO]_2Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_2$

$(CH_3)(C_6H_5)_2SiO[(CH_3)(C_6H_5SiO]Si-$
$-(CH_3)(C_6H_5)_2$
$(CH_3)SiO[(CH_2=CH)(CH_3SiO]_5Si(CH_3)_3$
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3$
$(CH_3)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)(C_6H_5)_2$
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)(C_6H_5)_2$
$C_2H_5(C_6H_5)_2SiOSiC_2H_5(C_6H_5)_2$
$(CH_3)_3SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]_3Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(C_6H_5)_2SiO]Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(C_6H_5)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiO[(CH_3)_2SiO]Si-$
$-(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]-$
$-Si(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiO[(C_6H_5)SiO](CH_3)_2-$
$-(C_6H_5)$

(III)
(IV)
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_2i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_3i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_4i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_5i\text{-}C_3H_7$
$C_4H_9O[(CH_3)_2SiO]_3C_4H_9$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_2C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_3C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_4C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_5C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_7C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_6C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]C_6H_5$

c) Cu legături Si—H

$H(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$H(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2H$
$H_2(CH_3)SiOSi(CH_3)H_2$
$H(CH_3)_2SiO[CH_3Si(H)O]_nSi(CH_3)_2H$
$n = 0 + 3$
$(CH_3)_3SiO[CH_3Si(H)O]\ Si(CH_3)_3$
$n = 0 - 5$

d) Cu legături Si—OH

$HO[(CH_3)_2SiO]\ H \qquad n = 2 - 9$
$HO[(CH_3)C_6H_5SiO]_2H$
$HO[(C_6H_5)_2SiO]\ H \qquad n = 2 - 4$

$[H_2N(CH_2)_4[(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2](CH_2)_4NH_2]$

e) Cu grupe carboxiorganice (esteri)

$HOOCCH_2CH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$
$HOOC(CH_3)_3(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_3COOH$
$(p\text{-}HOOC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(p\text{-}C_6H_4COOH)$
$[p\text{-}HOOCC_6H_4)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2]_2O$
$C_2H_5OOC(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_2-COOC_2H_5$
$C_2H_5OOC(CN)CHCH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2CH-$
$-(CN)COOC_2H_5$
$(p\text{-}CH_3-OOCC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2-$
$-(p\text{-}C_6H_4COOCH_3)$
$[p\text{-}CH_3-OOCC_6H_4)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2]_2O$

f) Cu grupe cianoorganice

$(NCCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$(p\text{-}NCC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(p\text{-}C_6H_4CN)$

g) Cu grupe epoxiorganice

$CH_2-C(CH_3)(CH_3)-CH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$\quad\diagdown\ \diagup$
$\quad\ O$

$CH_2-CH-(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$\quad\diagdown\ \diagup$
$\quad\ O$

$CH_2-CH-(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2-(CH_2)_2-$
$-CH-CH_2$
$\quad\diagdown\ \diagup$
$\quad\ O$

$CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_3(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$\quad\diagdown\ \diagup$
$\quad\ O$

$CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_3(CH_3)C_6H_5)SiOSi-$
$\quad\diagdown\ \diagup$
$\quad\ O$

$-(C_6H_5)(CH_3)(CH_2)_3OCH_2-CH-CH_2$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\diagdown\ \diagup$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ O$

(I) = $C_2H_5O(CH_3)_2SiO[(C_6H_5)_2SiO(CH_3)_2SiO]C_2H_5$
(II) = $C_2H_5O(CH_3)_2SiO[(C_6H_5)_2SiO(CH_3)_2SiO]_2C_2H_5$
(III) = $(C_2H_5O)_2(C_6H_4)SiO[(C_2H_5O)(C_6H_5)SiO]Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_2$
(IV) = $(C_2H_5O)_2(C_6H_5)SiO[(C_2H_5O)(C_6H_5)SiO]_2Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_2$

Scanned with OKEN Scanner

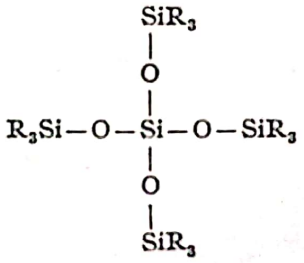
În tabela 28 se pot urmări cîteva tipuri mai reprezentative de poli(organosiloxani) liniari, nefuncţionali, siliciu-funcţionali sau organofuncţionali.

Comportarea fizico-chimică a poli(organosiloxanilor) liniari este în mare măsură determinată de natura substituienţilor organici prezenţi la atomul de siliciu, care pot fi alifatici sau aromatici. Corespunzător importanţei lor tehnice au fost cercetaţi deosebit de amănunţit polimeri metil- şi fenil substituiţi, cu grupări metilice şi fenilice alăturate, cianalchilice, fluoroalchilice.

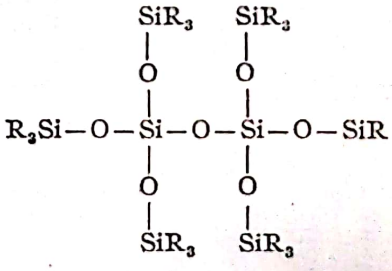
Poli(organosiloxanii) liniari caracterizaţi prin substituienţi alifatici la atomul de siliciu se prezintă ca substanţe lichide la temperatura camerei, cei aromatici substituiţi sînt solide, iar cei mixt substituiţi prezintă proprietăţi intermediare, corespunzătoare numărului şi naturii substituienţilor între cele două tipuri extreme.

4.2.1.1.2. **Poli(organosiloxani) ramificaţi.** Se cunoaşte un număr relativ mic de siloxani organici oligomeri, cu structura definită, la care se pot studia principiile ramificării şi urmările sale asupra însuşirilor fizico-chimice.

Polimerii ramificaţi se caracterizează prin lanţuri principale tetra-(Q) sau trifuncţionale (T), corespunzînd tipului structural M_nQ şi M_6Q_2:

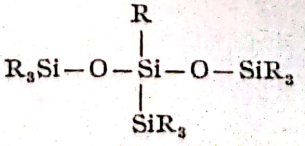


[M_4Q]

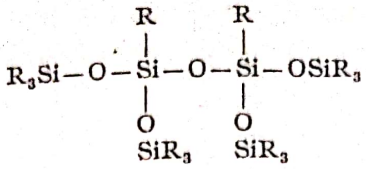


[M_6Q_2]

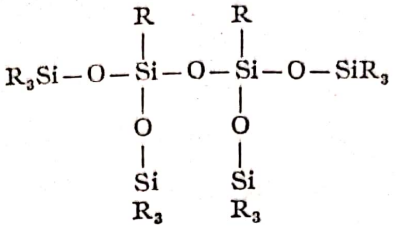
Siloxanii inferiori care conţin unităţi T şi M pot fi reprezentaţi prin formula generală $M_{n+2}T_n$. Ei se apropie de poli(organosiloxanii) liniari, din care pot fi derivaţi prin înlocuirea unităţilor B, cu combinaţii tot bifuncţionale de tip [MT].



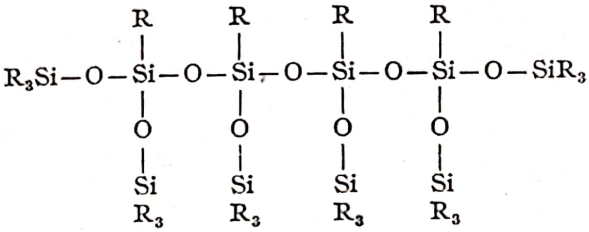
[M_3T]



$[M_4T_2]$

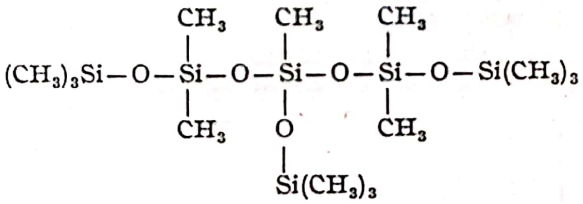


$[M_5T_3]$



$[M_6T_4]$ etc.

În afară de acești compuși caracterizați prin ramificare maximă, se pot obține și alții ce posedă doar din loc în loc cîte o ramificație; ei se exprimă prin formula generală $MB_m[TM]_nM$ cînd $m = 2$ și $n = 1$ obținem un poli (organosiloxan) de forma:



Pînă în prezent există un material documentar cu totul redus, referitor la poli(organosiloxanii) ramificați inferiori cu grupe siliciu- sau organofuncționale. Cîteva exemple se pot urmări în tabela 29.

Contribuții recente la dezvoltarea acestui domeniu aduce K. A. Andrianov care sintetizează noi poli(organosiloxani) caracterizați prin trei și patru centre de ramificare [268].

Astfel, el comunică prepararea poli(dimetilsiloxanilor), avînd structură ramificată și corespunzînd formulei generale:

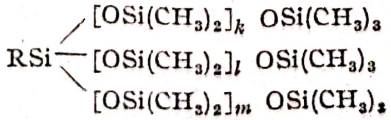


Tabela 29

Tipuri de poli(organosiloxani) ramificați

Poli (organosiloxani) ramificați nefuncționali		Poli (organosiloxani) ramificați siliciu-funcționali		Poli (organosiloxani) ramificați organofuncționali	
Tipul	Combinația	Tipul	Combinația	Tipul	Combinația
M_3T	$[(CH_3)_3SiO]_3[CH_3Si]$	M_3T	$[(CH_3)_3SiO]_3SiH$	M_3T	$(m\text{-}ClC_6H_4)Si[OSi(CH_3)_3]_3$
M_4T_2	$[(CH_3)_3SiO]_4[(CH_3Si)_2O]$	M_3T	$[H(CH_3)_2SiO]_3SiH$	M_4T_2	$[(m\text{-}ClC_6H_4)Si]_2O[OSi(CH_3)_3]_4$
M_4Q	$[(CH_3)_3SiO]_4Si$	M_3T	$[H(CH_3)_2SiO]_3CH_3Si$	M_5T_3	$[(m\text{-}ClC_6H_4)Si]_3O_2[OSi(CH_3)_3]_5$
M_6Q_2	$[(CH_3)_3SiO]_6[Si_2O]$	M_4T_2	$[(CH_3)_3SiO]_4[(SiH)_{20}]$	M_3T_5	$(2,2'\text{-}Br_2C_6H_3)Si[OSi(CH_3)_3]_3$
M_3T	$[(CH_3)_3SiO]_3[C_6H_5Si]$	M_4T_2	$[(CH_3)_2SiO]_4[(SiH)_2O]$		
M_4T_2	$[(CH_3)_3SiO]_4[C_6H_5Si)_2O]$	M_4T_2	$[H(CH_3)_2SiO]_4[(CH_3Si)_2O]$		
M_5T_3	$[(CH_3)_3SiO]_5[(C_6H_5Si)_3O_2]$	M_5T_3	$[(CH_3)_3SiO]_5[(SiH)_3O_2]$		
M_6T_4	$[(CH_3)_3SiO]_6[(C_6H_5Si)_4O_3]$	M_6T_4	$[(CH_3)_3SiO]_6[(SiH)_4O_3]$		
M_7T_5	$[(CH_3)_3SiO]_7[(C_6H_5Si)_5O_4]$	M_7T_5	$[(CH_3)_3SiO]_7[(SiH)_5O_4]$		
M_4Q	$[(CH_3)_2C_6H_5SiO]_4Si$	M_4Q	$[H(CH_3)_2SiO]_4Si$		
		M_4Q	$[H_2(CH_3)SiO]_4Si$		
		M_6Q_2	$[H(CH_3)_2SiO]_6[Si_2O]$		

Scanned with OKEN Scanner

Acest tip de polimeri rezultă prin polimerizarea octametilciclotetrasiloxanului, folosind drept iniţiatori săruri de sodiu ramificate ale poli (dimetilsiloxantriolilor), ce se pot exprima prin formula generală: $RSi[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa]_3$.

Reacţia este:

$$R-Si\begin{cases}OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa\\OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa\\OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa\end{cases} + \frac{n}{4}[(CH_3)_2SiO]_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-Si\begin{cases}OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_k\ Na\\OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_l\ Na\\OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_m\ Na\end{cases} \qquad [4-40]$$

$k + l + m = n$

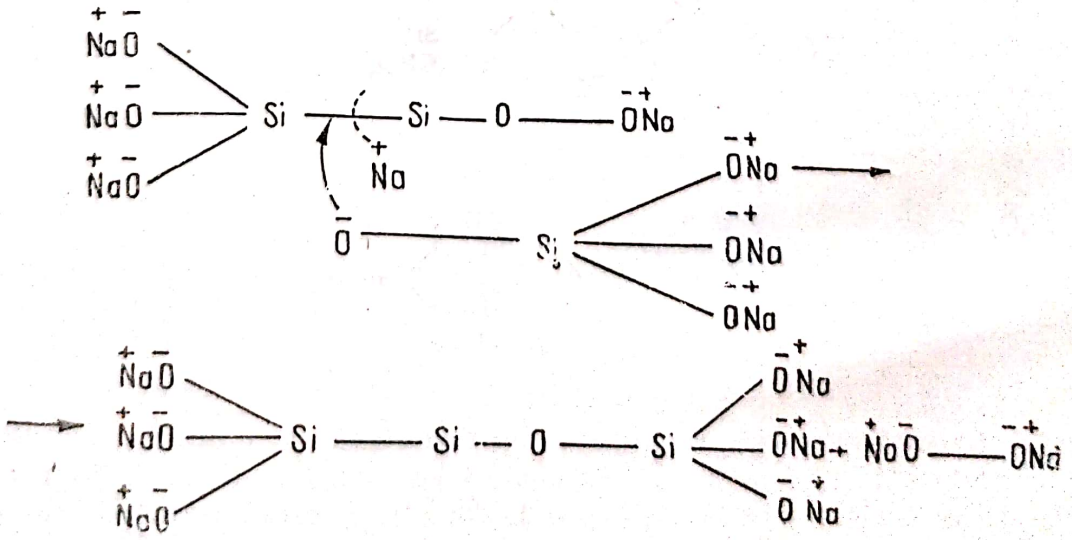
Poli(dimetilsiloxani) cu asemenea structuri chelate, caracterizaţi prin centre de ramificare tetrafuncţionale rezultă prin polimerizarea octametilciclotetrasiloxanului, folosind ca iniţiatori săruri tetrasodice cu structură ramificată de tip — tetrakis — (4sodiuoxitetrametildisiloxi)silan:

$$\begin{matrix}NaOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O\\NaOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O\end{matrix}\!\!>Si<\!\!\begin{matrix}OSi(CH_3)_2OSiCH_3)_2ONa\\OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa\end{matrix} + \frac{n}{4}[(CH_3)_2SiO]_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}Na[OSi(CH_3)_2]_i\ OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O\\Na[OSi(CH_3)_2]_k\ OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O\end{matrix}\!\!>Si<\!\!\begin{matrix}OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_l\ Na\\OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2O]_m\ Na\end{matrix}$$

$i + k + l + m = n$ [4—41]

Deci procesul de polimerizare, iniţiat de agenţi polifuncţionali oferă posibilităţi multiple de reacţie, prin interacţiuni inter- şi intramoleculare, al cărui mecanism, poate fi exprimat într-o formă generală prin:



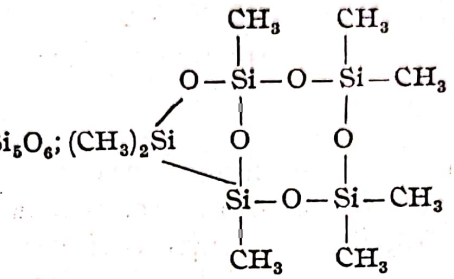
[4—42]

În tabela 29 se prezintă cîteva tipuri principale de poliorganosiloxani ramificaţi.

4.2.1.1.3. **Poli(organosiloxani) ciclici.** Dintre siloxanii monociclici, cu ciclul alcătuit din unităţi B s-au izolat compuşi cu 3—9 unităţi (tabela 30). Cicluri stabile formate din două unităţi B nu se cunosc în chimia organosiloxanilor. Ciclul B_3 este aproximativ plan, iar cele cu peste 3 unităţi siloxanice sînt ondulate.

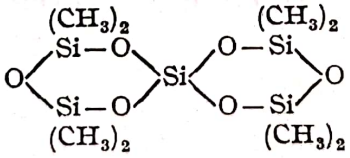
Dintre combinaţiile ciclice, singura căreia i se poate atribui o structură certă este *octametil-biciclo-pentasiloxanul* [269]; restul reprezintă structuri izomere insuficient precizate:

$(CH_3)_8Si_5O_6$; (B_3T_2)



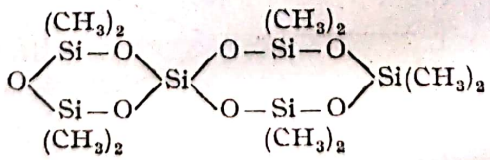
Tot din această clasă fac parte *siloxanii spirociclici*, caracterizaţi prin aceea că ciclurile poliedrice nu se unesc ca la cei policiclici prin intermediul muchiilor ci prin colţuri. La locul de legătură există un atom de siliciu care are vicinal 4 atomi de oxigen cu aşezare coordinativă tetraedrică dintre care doi aparţin unui ciclu siloxanic. Datorită aşezării coordinative tetraedrice a unităţii de legătură Q cele două cicluri unite prin atomul de siliciu sînt aşezate cu planurile ciclurilor perpendiculare. Ca exemplu de polimeri spirociclici pot servi structurile:

$(CH_3)_8Si_5O_6$
$[B_4Q]$



sau

$(CH_3)_{10}Si_6O_7$
$[B_5Q]$



Grupa sferociclurilor este încă puţin reprezentată. Se cunosc doar siloxani inferiori alcătuiţi din unităţi T, care nu s-au putut izola decît foarte greu şi în parte numai cu randamente mici, căci în general unităţile siloxanice trifuncţionale au tendinţa pronunţată de a forma compuşi tridimensionali.

Scanned with OKEN Scanner

Tipuri de poli(organosiloxani) ciclici

Poli (organosiloxani) monociclici micromoleculari			Poli (organosilocxani) policiclici spiro- şi sferociclici
Nefuncţionali	Siliciu-funcţionali	Organo-funcţionali	
1	2	3	4
$[(CH_3)_2SiO]_3$ $[(CH_3)_2SiO]_4$ $[(CH_3)_2SiO]_5$ $[(CH_3)_2SiO]_6$ $[(CH_3)_2SiO]_7$ $[(CH_3)_2SiO]_8$ $[(CH_3)_2SiO]_9$ $[(CH_3)_3SiO(CH_3)SiO]-$ $-[(CH_3)_2SiO]_3$ $[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_3$ $[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_4$ $[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_5$ $[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_6$ $[(C_2H_5)_2SiO]_3$ $[(C_2H_5)_2SiO]_4$ $[(C_2H_5)_2SiO]_5$ $[(CH_3)_2SiO]_2[C_4H_6)_2SiO]_2$ $[(C_6H_5)_2SiO_3]$ $[(C_6H_5)_2SiO_3]$ $[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3$ $[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_4$ $[(C_6H_5)_2SiO][(CH_3)_2SiO]_2$ $[(C_6H_5)_2SiO]_2[(CH_3)_2SiO]_2$ $[(C_6H_5)SiO]_3[(CH_3)_2SiO]$ $[(C_2H_5)(C_6H_5)SiO]_3$ $[(C_2H_5)(C_6H_5)SiO]_2[(C_2H_5)_2SiO]$	$[CH_3Si(H)O]_3$ $[CH_3Si(H)O]_4$ $[CH_3Si(H)O]_5$ $[CH_3Si(H)O]_6$ $[CH_3Si(H)O]_7$ $[CH_3Si(H)O]_8$ $[CH_3Si(H)O]_3[(CH_3)_2SiO]$ $[CH_3Si(H)O]_2[(CH_3)_2SiO]_2$ $[CH_3Si(H)O][(CH_3)]SiO]_3$ $[C_2H_5Si(H)O]_3$ $[(C_2H_5)Si(H)O]_4$ $[C_2H_5)Si(H)O]_5$ $[C_2H_5Si(H)O]_6$ $[C_2H_5Si(H)O]_7$ $[CH_3Si(Cl)O][(CH_3)_2SiO]_3$ $[CH_3Si(Cl)O]_2[(CH_3)_2SiO]_2$ $[CH_3Si(H)O]_3[CH_3Si(Cl)O]$ $[CH_3Si(H)O]_3[CH_3Si(Cl)O]_2$ $[CH_3Si(H)O][CH_3Si(Cl)O]_3$ $[CH_3Si(OH)O]_2[(CH_3)_2SiO]_2$ $[CH_3Si(OCH_3)O][CH_3)_2SiO]_3$ $[CH_3Si(OC_2H_5)O]_2[(CH_3)_2SiO]_2$ $[CH_3Si(OC_4H_9)O][(CH_3)_2SiO]_3$ $[CH_3Si(OC_6H_5)O][(CH_3)_2SiO]_3$ $[CH_3Si(NH_2)O][(CH_3)_2SiO]_3$ $[CH_3Si(NHC_6H_5)O][(CH_3)_2SiO]_3$	a) Alchenil-ciclosiloxani $[CH_2=CH(CH_3)SiO]_3$ $[CH_2=CH(CH_3)SiO]_4$ $[CH_2=CH(CH_3)SiO]_5$ $[CH_2=CH(CH_3)SiO]_6$ $[CH_2=CHCH_2(CH_3)SiO]_4$ b) Halogen-alchil-ciclosiloxani $ClCH_2(CH_3SiO[(CH_3)_2SiO]_3$ $[CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO]_3$ $[CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO]_4$ $[ClC_6H_4(CH_3)SiO]_3$ $[(CF_3)_2C_6H_3(CH_3)SiO]_3$ c) Hidroxi-alchil-ciclosiloxani şi esterii lor $(HOCH_2)(CH_3)SiO[(CH_3)_2SiO]_3$ $(HOCH_2CH_2)(CH_3)SiO[(CH_3)_2SiO]_3$ $(CH_3COOCH_2)(CH_3)SiO[(CH_3)_2SiO]_3$ d) Ciano-alchil-ciclosiloxan $[NCCH_2[(CH_3)SiO](CH_3)_2SiO]_3$ $[NCCH_2CH_2CH_2(CH_3)SiO]_3$ $[NCCH_2CH_2CH_2(CH_3)SiO]_4$ e) Amino-alchil-ciclosiloxani $[NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2(CH_3)SO]_4$	a) Policiclici $(CH_3)\ Si_5O_6$ $(CH_3)_{10}Si_6O_7$ $(CH_3)\ Si_6O_8$ $(CH_3)_{10}Si_7O_9$ $(CH_3)_{10}Si_8O_{11}$ b) Spirociclici $(CH_2)_8Si_3O_8$ $(CH_3)_{10}Si_6O_7$ $(CH_3)_{12}Si_7O_8$ $(CH_3)_{14}Si_8O_9$ c) Sferociclici $[(CH_3)SiO_{1,5}]_6$ $[(CH_3)SiO_{1,5}]_8$ $[(CH_3)SiO_{1,5}]_{10}$ $[(CH_3)SiO_{1,5}]_{12}$ $[(t\text{-}C_4H_9)SiO_{1,5}]_4$ $[(C_2H_5)SiO_{1,5}]_8$ $[(n\text{-}C_3H_7)SiO_{1,5}]_8$ $[(n\text{-}C_4H_9)SiO_{1,5}]_8$ $[(C_6H_{11})SiO_{1,5}]_8$ $[(C_6H_5)SiO_{1,5}]_6$ $[(C_6H_5)SiO_{1,5}]_8$

Scanned with OKEN Scanner

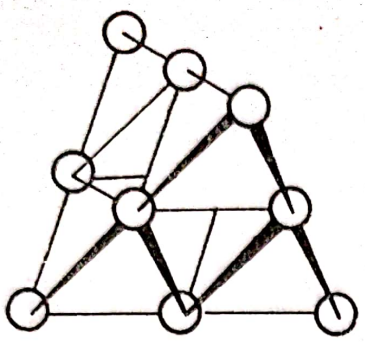


Fig. 33 Legătura a patru tetraedri ca model pentru structura moleculei sferolitice $[RSiO_{3/2}]_4$. Atomii de siliciu se află în centrele tetraedrelor, cei de oxigen în colţurile de legătură, iar R în colţurile libere [265]

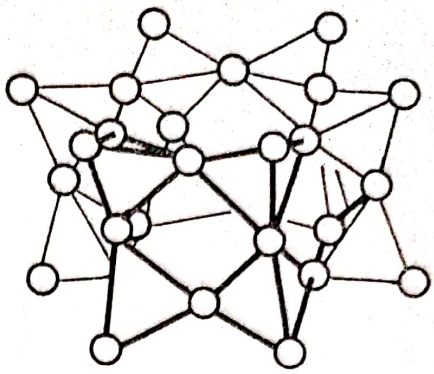


Fig. 34 Legătura a 12 tetraedre ca model pentru structura moleculei sferolitice $[RSiO_{3/2}]_{12}$. Atomii de siliciu se află în centrele tetraedrelor, atomii de oxigen în colţurile de legătură, iar grupele R în colţurile libere [265]

Oligomerul cel mai mic cu 4 unităţi siloxanice trifuncţionale T_4, se compune din 4 unităţi $RSiO_{3/2}$ constituite tetraedric, reunite prin atomi de oxigen. Molecula are structură similară urotropinei şi poate fi imaginată ca 4 cicluri condensate, fiecare cu cîte 3 tetraedri (fig. 33). S-a constatat că această moleculă se formează numai atunci cînd substituienţii R care ocupă colţurile libere sînt relativ voluminoşi (grupe *i*-propilice sau terţiar butilice). La siloxanii metil-, etil-, *n*-propil, *n*-butil-, -fenil şi ciclohexil substituiţi s-au observat numai sferocicluri cu 6,8 şi 12 unităţi T. Structura lor rezultă prin utilizarea de către perechile de cicluri caracterizate prin 3,4 sau 6 unităţi siloxanice trifuncţionale, a două dintre funcţiunile existente la formarea ciclului, iar cu cea de a treia se reunesc între ele. Rezultă o moleculă mică (Fig. 34) care poate fi imaginată ca fiind alcătuită din două hexacicluri legate între ele şi din şase tetracicluri condensate.

Ciclosiloxani inferiori cu grupe siliciu- sau organofuncţionale nu sînt cunoscuţi decît în număr foarte mic şi doar ca oligomeri monociclici (Tabela 30).

M. V. Sobolevski [270] a sintetizat o nouă clasă cu polimeri silicoorganici, deosebită principial de toţi poli(organosiloxanii) cunoscuţi, prin aceea că atomul de siliciu intră simultan atît în constituţia unei catene liniare, cît şi a unui ciclu din cinci termeni.

O serie de reprezentanţi ai acestei clase au fost obţinuţi prin condensarea hidrolitică a triclorsiloxanilor, urmată de o regrupare, catalizată de acidul sulfuric concentrat.

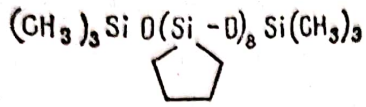
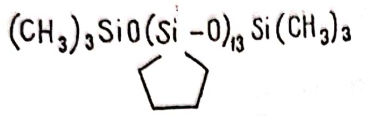
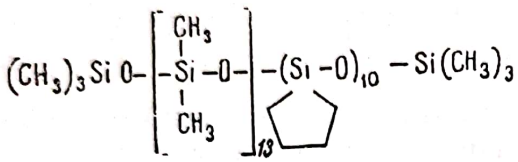
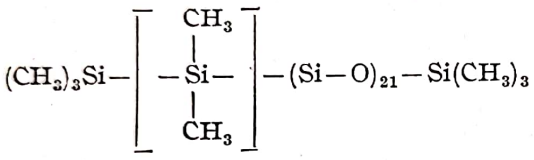
Structura cîtorva oligomeri de acest tip se dă în tabela 31.

4.2.1.1.4. **Poli(organosiloxani)reticulaţi.** Noţiunea de reticulare defineşte în cazul de faţă procesele de formare a structurilor moleculare, ce depăşesc domeniul combinaţiilor micromoleculare şi care conduc în genere la compuşi tridimensionali. În chimia siloxanilor unităţile tri- şi tetrafuncţionale prezintă tendinţa de reticulare accentuată.

Scanned with OKEN Scanner

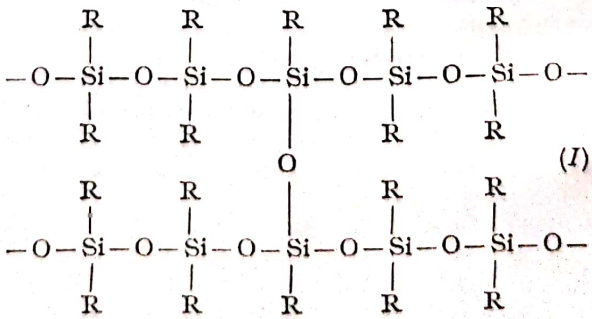
Tabela 31

Tipuri de poli(silaciclopentanosiloxani) [270]

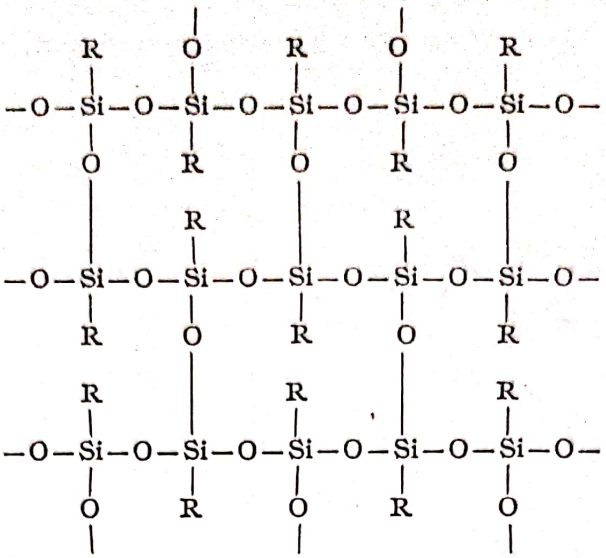
Combinaţia	Masa moleculară	Conţinutul în siliciu, %	Energia activării curgerii viscoase kcal/mol
	1 150	29,2	8,82
	1 462	28,9	—
	2 044	34,4	4,5
	1 640	32,76	5,44

Studiul structurii polimerilor tridimensionali este dificil, unele principii de reticulare se pot stabili doar la siloxanii inferiori. Formarea siloxanilor policiclici, spiro- sau sferociclici, din combinaţii monociclice se poate considera ca un început de reticulare; în siloxanii policiclici se unesc sisteme ciclice prin substituirea parţială a unităţilor bifuncţionale cu cele trifuncţionale; spirociclurile iau naştere prin introducerea unei unităţi Q, iar sferociclurile rezultă din monocicluri prin înlocuirea completă a unităţilor *B* cu unităţi *T*.

Plecînd de la polimeri siloxanici liniari, se pot forma prin substituţia treptată a unităţilor *B* cu *T*, toate treptele de reticulare, de la cele slab reticulate, constituite din lanţuri legate transversal prin punţi siloxanice (I) pînă la sisteme superior reticulate (II, III, IV).

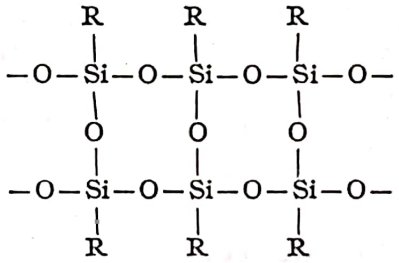


(*I*)



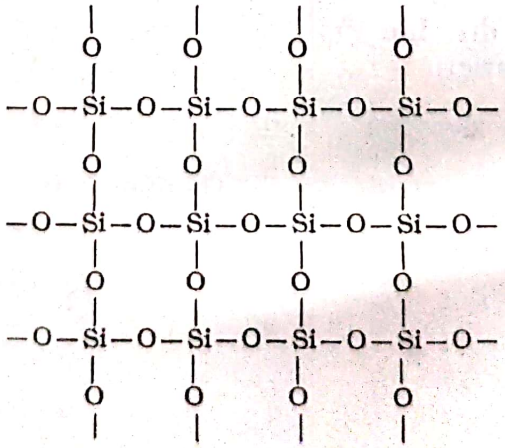
(II)

Prin interacţiunea exclusivă a unităţilor trifuncţionale rezultă o combinaţie infinită, în formă de scară. O asemenea structură poate fi atribuită *poli(fenilsescvioxanului)* (R = C_6H_5) [271] (*III*).



(III)

Structurile (II) şi (III), datorită gradului înalt de reticulare pot fi privite ca sisteme de cicluri condensate între ele. Continuînd reticularea, pe principiul înlocuirii unităţilor tri- cu cele tetrafuncţionale, rezultă o nouă serie de polimeri avînd la bază $SiO_{4/2} = SiO_2$, caracterizată deci prin legarea completă a valenţelor siliciului cu oxigen (IV):



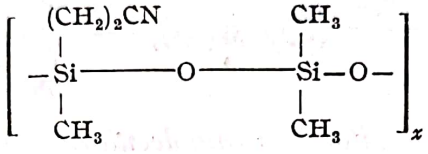
(IV)

Se observă că gradul de reticulare determină şi starea de agregare a polimerului. Printr-o slabă reticulare a lanţurilor creşte mai întîi viscozitatea poli(organosiloxanului) lichid, ulterior se ating structurile răşinilor siliconice moi, care reticulate în continuare devin tari şi rigide.

Vom reţine din multitudinea de polimeri organosilicici sintetizaţi, cîteva tipuri mai noi şi reprezentative cu proprietăţi interesante pentru aplicaţii tehnice.

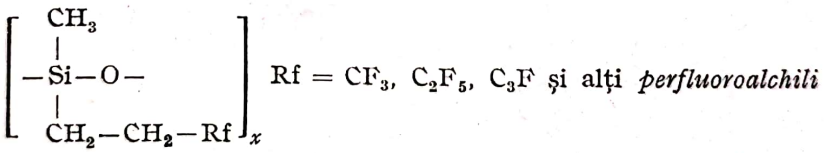
Din categoria poli(organosiloxanilor), caracterizaţi prin existenţa grupelor polare fac parte *cianalchilsiloxanii*, *fluoralchilsiloxanii*, *vinil* şi *divinilalchilsiloxanii*, care atrag atenţia ca elastomeri termostabili şi rezistenţi la uleiuri.

Cauciucurile nitrilsiloxanice se caracterizează prin existenţa radicalilor nitril şi metil la siliciu, structura lor fiind reprezentată prin formula [272—275]:

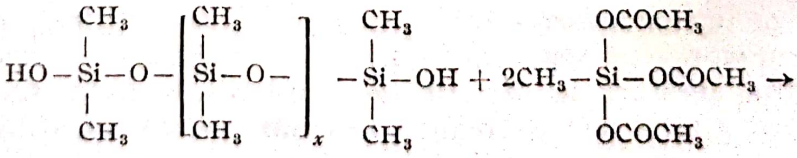


se deosebesc printr-o mare stabilitate la uleiuri şi hidrocarburi, chiar la temperatura de fierbere a acestora; se îmbibă de 10 ori mai puţin decît cauciucul obişnuit metilsiliconic şi îşi păstrează rezistenţa în intervalul de temperatură de la —70—+250 °C.

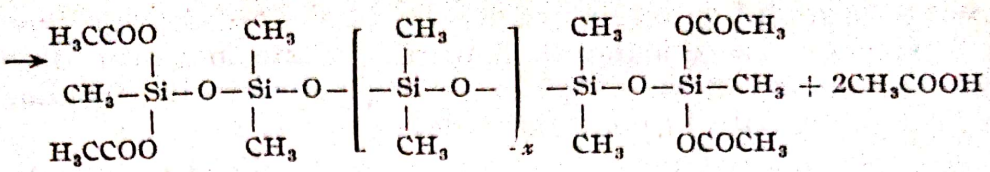
Un alt tip interesant de polimeri organosilicici sînt *fluorosiliconii*, ce conţin, legate la atomul de siliciu două grupe alchilice fluorurate. Rezistenţa termică a cauciucurilor fluorosilicice este mult mai ridicată decît a combinaţiilor alchilsilicice corespunzătoare. Are următoarea structură [276—278]:



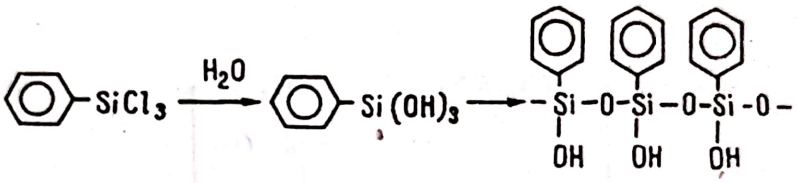
Alături de cauciucurile siliconice, care se vulcanizează în prezenţa peroxizilor prin încălzire, s-au obţinut elastomeri vulcanizabili la temperatura camerei. În scopul efectuării acestei operaţiuni elastomerului i se adaugă, în calitate de agent de reticulare metiltriacetoxisilanul, care reacţionează cu grupele terminale oxidrilice, în absenţa umidităţii formînd produse stabile [279]:



[4—43]

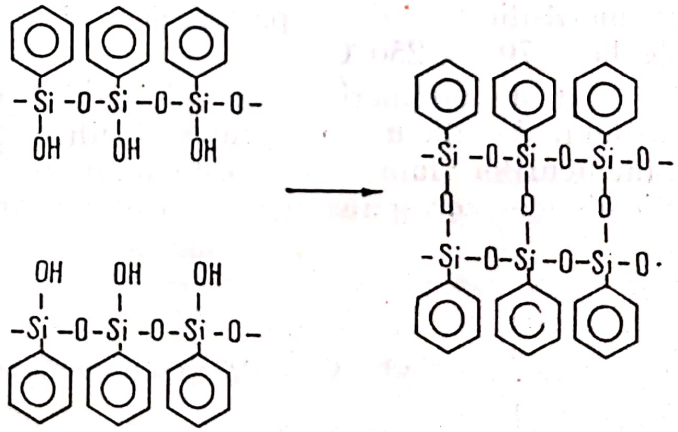


Un polimer deosebit de interesant este *poli(fenilsescvioxanul)*, care se formează prin hidroliza *feniltriclorsilanului*. Se poate obţine polimerul cu o valoare a masei moleculare de ordinul milioanelor, nu se topeşte prin încălzire, dar se dizolvă uşor şi formează pelicule din soluţii. Autorii îi atribuie o structură în formă de scară fundamentată pe un număr mare de verigi octogonale, ce rezultă prin interacţiunea a două macromolecule. Într-un prim stadiu se obţin *lanţuri siloxanice* [280]:



[4—44]

Acestea prezintă *regularitate intramoleculară sindiotactică*. Ulterior fiecare catenă se uneşte cu alta în poziţie *cis*, formînd o structură în formă de scară:



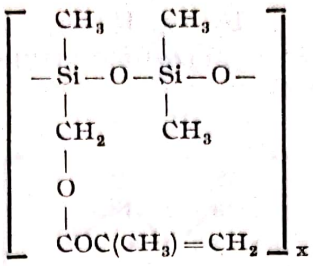
[4—45]

Ultimul stadiu de sinteză al acestui polimer stereoregulat este analog cu cel de obţinere a macromoleculelor duble ale acizilor nucleici: din acest motiv el poate fi considerat ca cel mai simplu model de formare al acestor acizi. Reacţia se desfăşoară fără prezenţa vreunui catalizator selectiv şi conduce la produse caracterizate prin mase moleculare de aproximativ 14 000. Crescînd valoarea masei moleculare la 200 000 nu se constată ramificări. Polimerul poate forma pelicule transparente.

În sfîrşit se menţionează obţinerea *polisiloxanilor stratificaţi*, fie prin înlocuirea grupelor hidroxilice din silicaţi stratificaţi, cu radicali organici, sau prin adiţia acestora la locurile de scindare ale legăturilor Si—O—Si sau Si—O—Al; a treia metodă realizează chiar sinteza silicaţilor stratificaţi,

Scanned with OKEN Scanner

ce conțin radicali organici, cum este cazul *poli(metilmetacrilatmetildimetil-siloxanului)* [281, 282]:



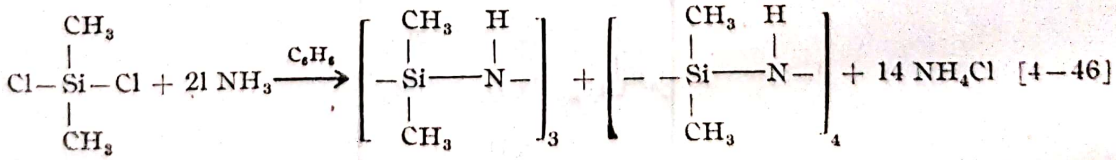
4.2.1.2. Polimeri cu legături Si–N

În ultimul timp atrage atenția în mod deosebit sinteza polimerilor construiți pe schelete moleculare Si—N, denumiți *polisilazani*. Asemenea polimeri ocupă prin structura lor o poziție intermediară între cei organici și azotura de sodiu.

Se cunoaște că Si_3N_4 are o căldură de formare de 179 kcal/mol, o temperatură de topire de 1900 °C, de fierbere de 2250 °C. Este stabilă la acțiunea apei pînă la temperaturi de 100 °. Acizii minerali nu manifestă nici o influență asupra acestei substanțe, care reacționează lent cu acidul sulfuric concentrat sau cu hidroxidul de sodiu în stare topită. Este astfel de așteptat ca scheletul silazanic să confere polimerilor ce-l conțin înaltă termostabilitate. Legătura Si—N prezintă de asemenea interes și pentru că atomul de azot este un bun *electronodonor*. Perechea sa de electroni liberi reacționează cu orbitalii *d* liberi ai siliciului și datorită unei duble legături parțiale de tip $d\pi-p\pi$ energia de legătură Si—N crește.

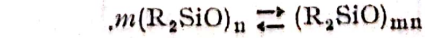
Se consideră că micșorarea tendinței de hidroliză a silazanilor ar asigura obținerea polimerilor termostabili, cu o serie de proprietăți prețioase. Stabilitatea lor pare să crească pe măsura creșterii masei moleculare.

Formarea polimerilor liniari din unități Si—N este dificilă din cauza tendinței reactanților de a genera *tri-* și *tetrameri organosilazanici ciclici*. Astfel prin tratarea diclorsilanului cu amoniacul se obțin *oligomeri* după reacția:



[4—46]

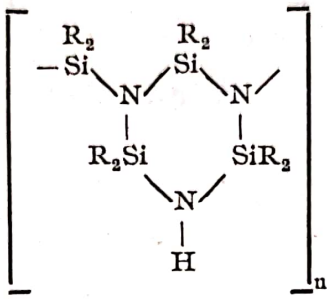
În timp ce siloxanii ciclici reacționează în prezența agenților electrofili și nucleofili în sensul desfacerii ciclului și formării polimerilor:



[4—47]

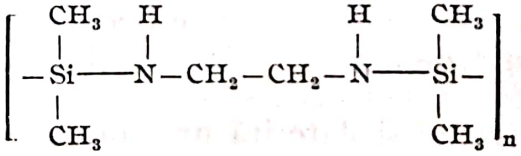
ciclosilazanii în aceleaşi condiţii, reacţionează la temperaturi de 150—250 °C în sensul obţinerii polimerilor conţinînd cicluri de-a lungul lanţului macromolecular.

Astfel C. R. Krüger şi E. G. Rochow au preparat ceruri incolore, reprezentînd cicluri organosilazanice trimere unite între ele prin grupa dialchil- sau diarilsilan [283]:

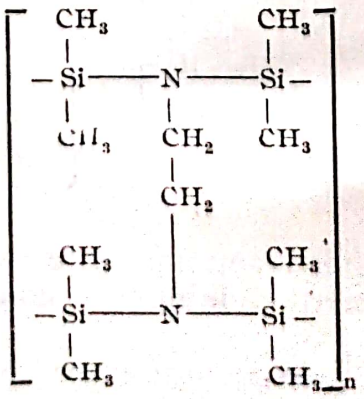


Asemenea compuşi sînt solubili în solvenţi nepolari şi hidrolizabili doar în condiţii foarte dure. Acizii minerali concentraţi — sulfuric, clorhidric sau fluorhidric — hidrolizează aceste combinaţii, care rămîn însă neafectate de acţiunea apei, sau a soluţiilor alcaline. Încălziţi, în absenţa oxigenului la temperaturi de 400—500 °C nu suferă transformări.

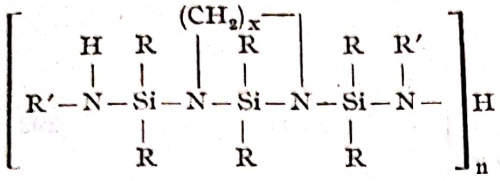
Introducerea punţilor diaminice, pare să prevină tendinţa de ciclizare şi să crească stabilitatea legăturii Si—N [13]:



O altă posibilitate, cu efect analog, indicată în literatură, este cea a coordinării diferitelor metale (beriliu, cupru) cu *polimerul organosililaminic*. Beriliul tetraedric coordinat reduce viteza de hidroliză comparativ cu a polimerului necoordinat, iar cuprul, coordinat planar determină o rearanjare intramoleculară, generînd o structură în formă de scară, liberă de metal [284]:



O altă cale sugerată pentru stabilizarea punţilor Si—N, împotriva tendinţei de ciclizare, este cea a formării unor punţi de legătură între poziţiile 2 şi 4 ale unităţilor Si—N:

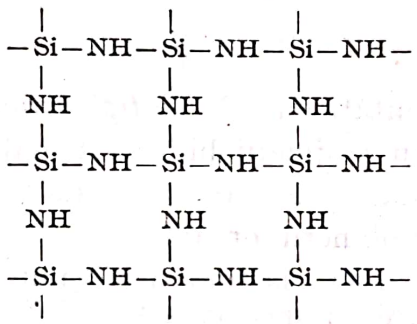


$R = CH_3$,

$R' = H-$, CH_3-, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$,

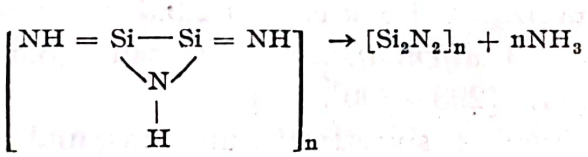
$CH_2 = CH-$,

Prin amonoliza clorurilor polifuncţionale de siliciu $HSiCl_3$ şi $SiCl_4$ se formează *poli(ciclosilazani)*. Mult timp s-a presupus că produsul rezultat din tetraclorură de siliciu şi amoniac în exces, are formula $Si(NH_2)_n$, dar cercetările lui M. Billy şi I. Haiduc au dovedit ulterior, că aceşti polimeri au structură policiclică [285—288]:



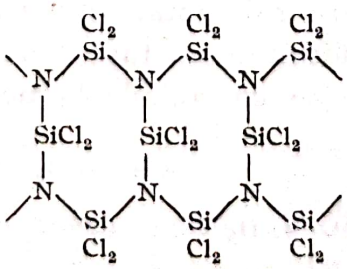
Prin piroliza acestui polimer se obţine *nitrura de siliciu pură*.

Un compus macromolecular cu compoziţia $[Si_2N_2]_n$ s-a obţinut prin încălzirea *diimidoiminodisilanului polimer*, la temperatura de 400 °C [289]:

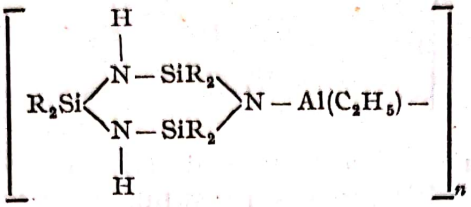


Deşi se caracterizează prin termostabilitate avansată acest polimer se descompune la simplul contact cu atmosfera umedă.

Prin reacţia tetraclorurii de siliciu cu azotul sub acţiunea descărcărilor electrice se formează compuşi *monociclici* şi *liniari* alături de *polimeri policiclici complecşi* [290, 291]:



S-a propus de asemenea o metodă de obţinere a *poli(alchilaluminiusilazanilor)*, conţinînd în lanţul macromoleculelor o succesiune regulată a atomilor de siliciu, azot şi aluminiu:



$R = CH_3$ [292]

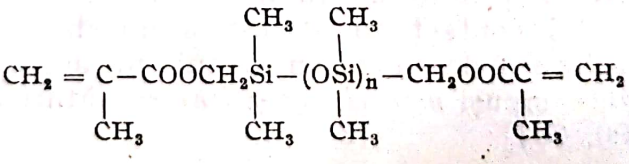
4.2.1.3. Polimeri cu legături Si–C

Polimerii ce conţin unităţi Si—C, de *tip polialchilenic* sau *poliarilenic* se aseamănă mai mult cu polimerii hidrocarbonaţi decît cu poli(organosiloxanii). Ei se caracterizează prin procente ridicate de carbon şi în genere sînt mai căutaţi decît polimerii organici.

Un mare interes îl prezintă elastomerii obţinuţi din silani, care conţin grupe vinilice sau divinilice, produse care se vulcanizează ca atare sau după copolimerizare cu monomeri organici specifici (izopren sau butadienă).

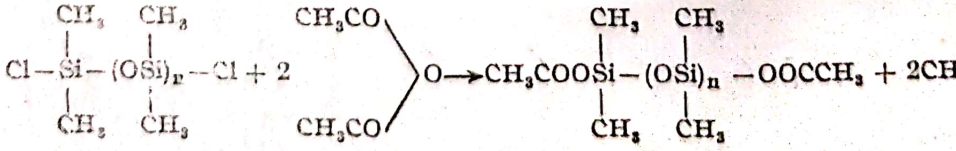
Combinaţiile divinilice ale siliciului sînt în genere puţin studiate. S-a descris totuşi obţinerea *oligomerilor divinildimetilsiloxanici*, de asemenea prepararea şi polimerizarea 1,3 *divinil* 1,2,3,3 *tetrametildisiloxanului*, 1,3 *divinil*, 1,3, *dimetil*, 1,3 *difenildisiloxanului* sau 1,3,5 *trivinil*, 1,1,3,5,5, *pentametiltrisiloxanului* [293—300].

Dintre compuşii vinilici sintetizaţi, unii răspund formulei generale:



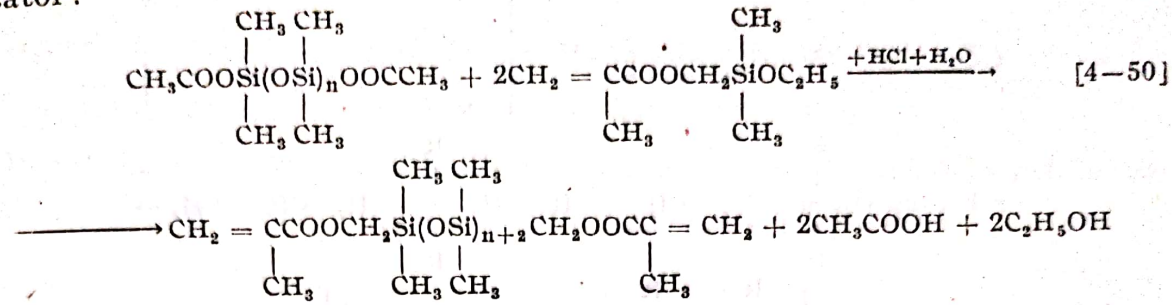
$n \leqslant 4$

Pentru obţinerea oligomerilor de acest tip, cu lanţuri mai lungi se preconizează efectuarea sintezei lor în două etape şi anume: iniţial *poli(αωdiclordimetilsiloxanul)* se încălzeşte cu anhidridă acetică [299]:



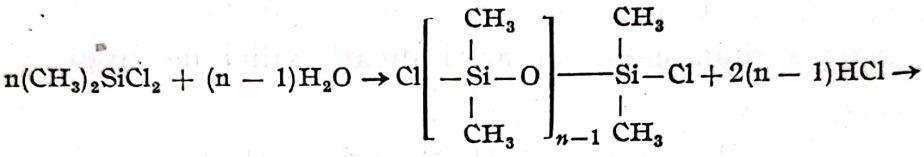
[4—49]

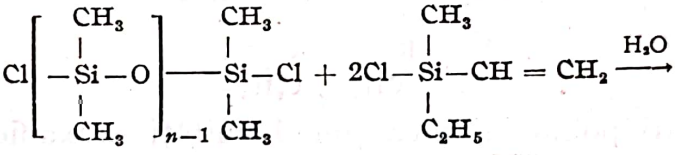
iar apoi se realizează reacţia *poli(αωdiacetoxidimetilsiloxanului)* cu *(meiacrilatmetil) dimetiletoxisilanul* în prezenţa acidului clorhidric, drept catalizator:



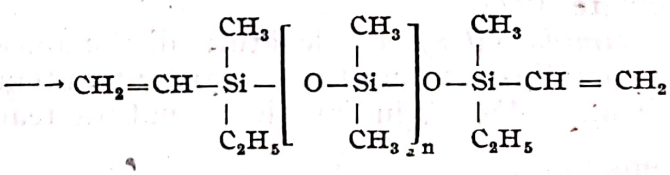
[4—50]

Sau sinteza *αω-divinilmetiletil* — şi *αω-divinildimetil (fenilmetilsiloxanilor)*, în scopul copolimerizării lor cu izoprenul:

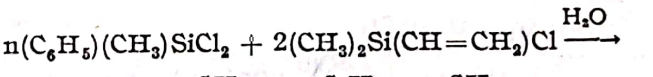


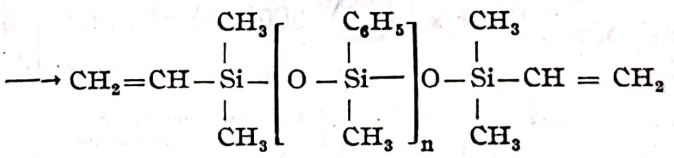


[4—51]

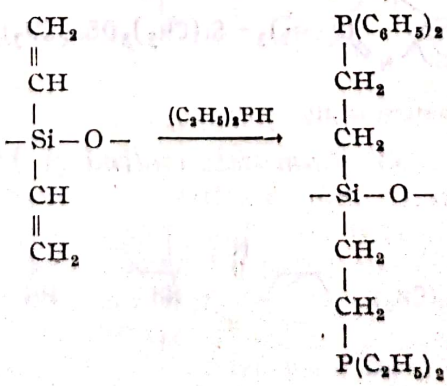


sau



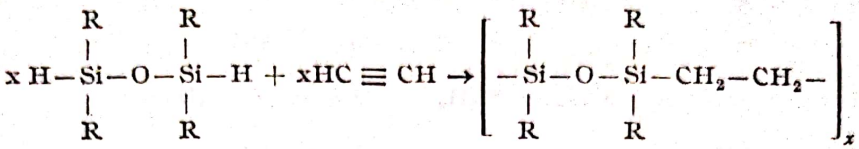


Prin adiţia $(C_2H_5)_2PH$ la polisiloxani nesaturaţi este posibilă sinteza compuşilor macromoleculari respectivi conţinînd fosfor [301]:

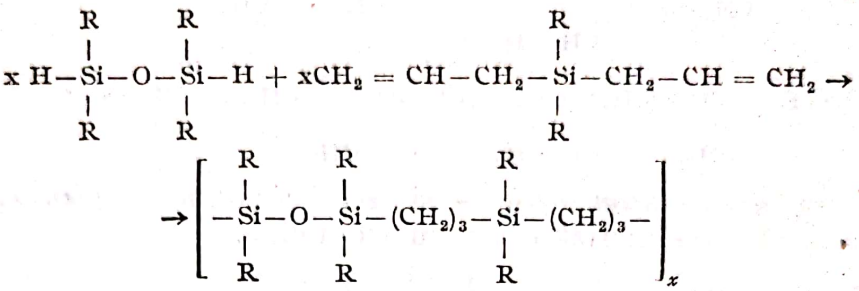


[4—52]

Introducerea unităţilor Si—C în macromolecula polisiloxanilor se realizează şi pe calea *copolimerizării migratoare* [277]:

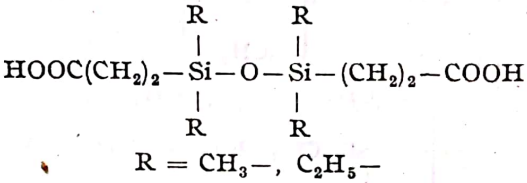


[4—53]



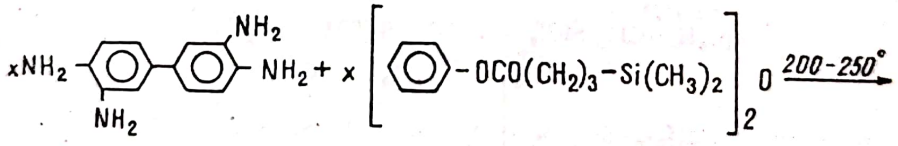
[4—54]

Policondensarea diaminelor cu acizi dicarboxilici de tipul:

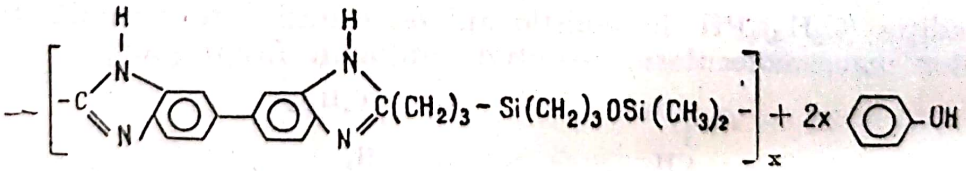


conduce la lanţuri poliamidice conţinînd unităţi siloxanice, ce le conferă proprietăţi elastomere [277].

Sinteza *poli(benzimidazolilor)*, cu legături disiloxanice, realizată prin policondensare, oferă polimeri termostabili, rezistenţi la temperaturi cuprinse între 210—215° şi 420—450°C, în funcţie de natura reactanţilor utilizaţi [302]:



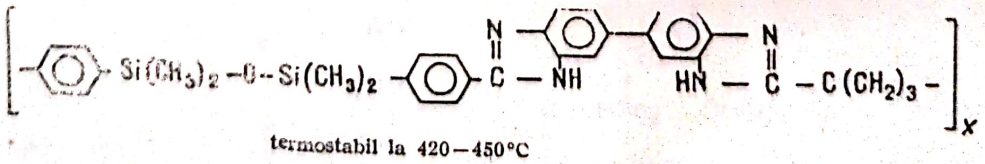
33 *diaminobenzidină* — 1,3 *bis carbofenoxipropil-1,1,3,3 tetrametildisiloxan*



[4—55]

termostabil la 210—215°C

sau analog plecînd de la 33' *diaminobenzidină* şi 1,3 *bis-p-carbofenoxifenil* 1,1,3,3 *tetrametildisiloxan*:



termostabil la 420—450°C

4.2.1.4. Polimeri cu legături Si–O–M

Introducerea atomilor de metal în *structurile poli(organosiloxanice)* în scopul creşterii stabilităţii termice a fost un stimul major pentru sinteza şi studiul *poli(elementosiloxanilor)* de tip Si—O—M.

În tabela 32, sînt cuprinse elementele capabile să conducă la *poli(metalosiloxani)*.

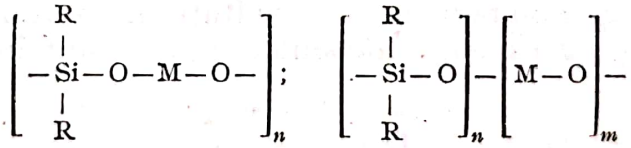
Tabela 32

Elemente capabile să conducă la poli(metalosiloxani) [19]
(—Si—O—M—)

Grupa	Elementul metalic
III	B, Al
IV	Ge, Sn (II), Sn (IV), Pb
V	P, As (III), As (V), Sb
VI	S (VI)
Metale de tranziţie şi altele	Ti (IV), V, Cr, (VI), Fe (III), Co, Ni, Zr (IV), Mg, Cu (II), Zn, Hg (II)

Merite deosebite în dezvoltarea acestui domeniu revin cercetătorilor K. A. Andrianov şi D. C. Bradley, care au adus contribuţii fundamentale la cunoaşterea polimerilor elementosiloxanici.

Introducerea celui de al treilea element în lanţul polisiloxanic se poate face în direcţia obţinerii structurilor regulate (I) sau cu legături O—M, întîmplătoare (II). Proprietăţile de solubilitate ale acestor polimeri pledează pentru structuri ciclice sau tridimensionale.



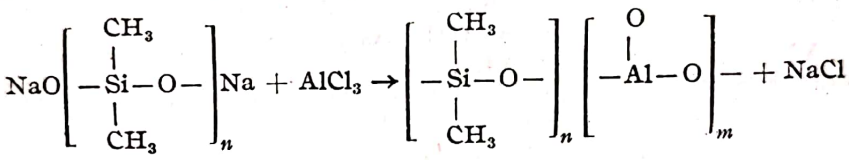
(I) (II)

Atunci cînd cel de al treilea element introdus prezintă electronegativitate mai puternică decît a siliciului, se generează condiţiile unor interacţiuni $p\pi—d\pi$ mai puternice între elementul străin şi oxigen, care produc puncte de polaritate crescută de-a lungul lanţului. Introducerea metalelor realizează în genere creşterea termostabilităţii compusului, dar diminuiază în schimb, datorită caracterului ionic pronunţat al legăturilor, proprietăţile de flexibilitate şi stabilitate chimică (rezistenţă la acţiunea apei, acizilor minerali, bazelor).

Nu există pînă în prezent un studiu sistematic al stabilității hidrolitice caracteristice *poli(metilsiloxanilor)*. Se cunosc totuși, rezultate privind acțiunea acidului clorhidric la temperatura de 90° asupra *poli(aluminoxanilor)* sau *poli(titanoxanfenilsiloxanilor)*, ce relevă stabilități hidrolitice mai ridicate pentru Si—O—Ti, decît Si—O—Al—, dar inferioare compușilor Si—O—Si /8/. Caracterul ionic accentuat al legăturilor M—O, creează condiții favorabile atacului nucleofil asupra *poli(organosiloxanilor)*.

Tipul de polimeri, cel mai cunoscut, făcînd parte din această clasă, este cel conținînd legături Si—O—B— *poli(borosiloxanii)* și *poli(borodimetilsiloxanii)*. Se cunosc asemenea *poli(metalosiloxani)* în care un atom de bor revine la 3—100 atomi de siliciu, stabili hidrolitic și care se utilizează drept chituri [303]. Polimerii cu mai puțin de un atom de bor la 100 atomi siliciu, caracterizați prin mase moleculare cuprinse între 350 000-500 000 prezintă proprietăți elastice, se vulcanizează, au capacitate de autosudură, pe care însă la un contact prelungit cu umiditatea atmosferică o pierd la temperatura camerei, dar o manifestă în continuare la 100 °C.

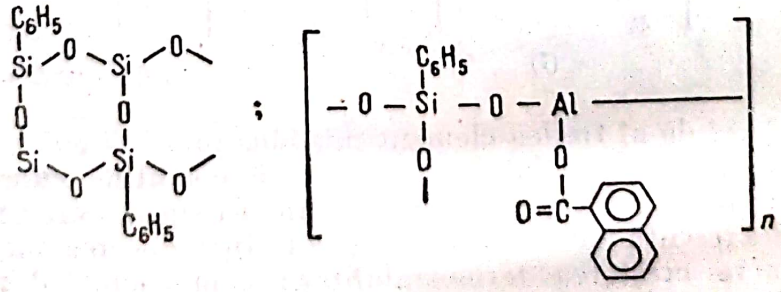
Poli(alumosiloxanii), se pot prepara folosind raporturi Si/Al variabile, după reacția [13]:



[4—56]

Polimerii caracterizați prin raporturi Si/Al mici, cuprinse între 0,8—1,3 se prezintă ca substanțe solide, fragile insolubile, indicînd structuri tridimensionale. Cei caracterizați prin raporturi mai mari 6,8—23,3 devin solubili la cald (150 °C) în solvenți polari și nepolari.

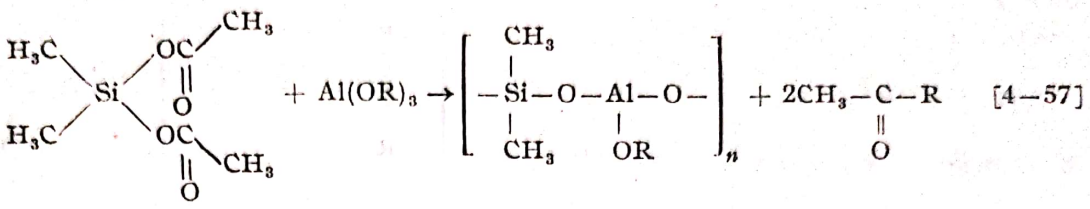
Proprietăți interesante prezintă *poli(alumofenilsiloxanii)*, avînd raportul Si/Al = 4, caracterizat prin completă infuzibilitate, dar bună solubilitate în solvenți organici. I se atribuie o structură asemănătoare *fenilsililsescvioxanului* ($C_6H_5SiO_{3/2}$). Pentru sinteza sa se utilizează *fenilsilanatul de sodiu* $C_6H_5Si(OH)_2(ONa)$ și naftenatul de aluminiu, sau sulfat de aluminiu și naftenat de sodiu. Polimerii astfel rezultați sînt solubili în majoritatea solvenților organici, cu excepția alcoolilor în care sînt insolubili:



Fenilsililsescvioxanul

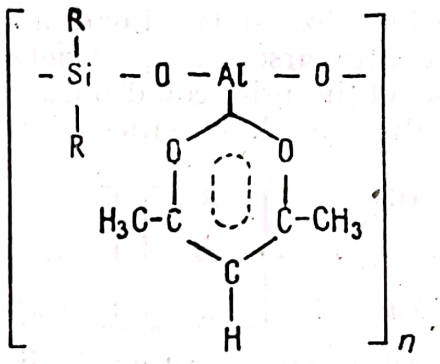
Rezistența mecanică redusă a filmelor obținute din soluțiile acestui polimer crește cu 20% prin încălzire timp de 10 ore la 120 °C.

Poli(metalosiloxani) în care unitatea conţinînd aluminiul se repetă cu regularitate se pot obţine prin reacţia dialchildiacetoxisilanului cu un alcoxid metalic:

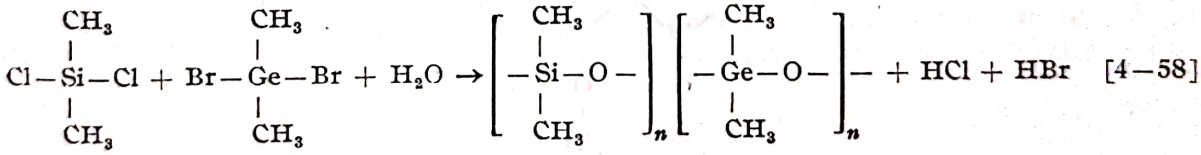


dimetildiacetoxisilanul alcoxid de aluminiu

Această metodă s-a folosit cu succes pentru obţinerea compuşilor chelaţi de aluminiu, prezentînd stabilitate hidrolitică crescută. De exemplu, *diizopropioxialuminiuacetilacetonatul* poate fi utilizat la prepararea *poli(alumosiloxanilor)* de tipul:



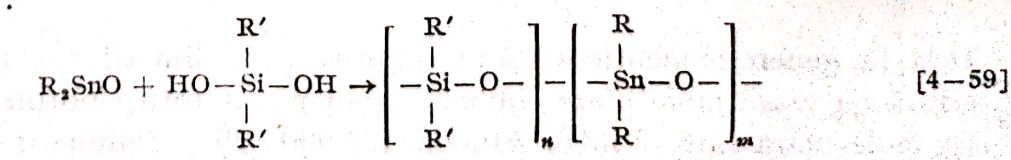
O altă metodă pentru obţinerea *poli(metalosiloxanilor)* cu diferite raporturi Si/M este *cohidroliza* dimetildiclorsilanului cu dimetildihalogenura metalului respectiv. Pentru sinteza polimerilor de germaniu reacţia este următoarea [304]:



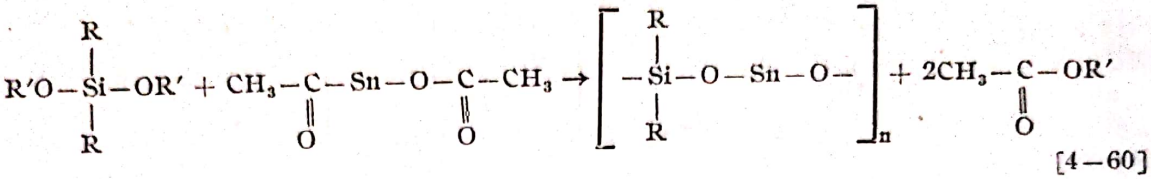
Prin polimerizarea ulterioară a *poli(germanosiloxanilor)*, în prezenţa acidului sulfuric concentrat, rezultă produse asemănătoare cauciucului.

Introducerea întîmplătoare a atomilor de staniu în lanţul polisiloxanic este posibilă prin *cohidroliza dihalosilanilor* şi *dihalostanaţilor*. Compoziţia finală a polimerilor depinde de viteza de hidroliză a reactanţilor şi de uşurinţa cu care auto- sau intercondensează produsele de hidroliză.

Reacţia dialchiloxidului de staniu cu dialchil sau diarilsilandiolul s-a folosit pentru prepararea *poli(stanosiloxanilor)*, cu raporturi variabile Si/Sn [305]:

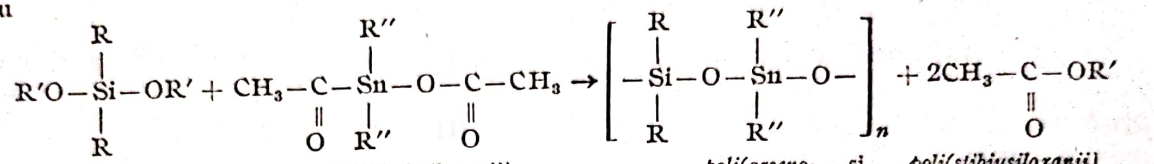


Dispunerea regulată a staniului de-a lungul lanţului macromolecular se poate realiza prin reacţia dialchildialcoxisilanului cu diacetoxistaniul (Sn^{II}) sau dialchildiacetoxistanatului (Sn^{IV}) [306]:



[4—60]

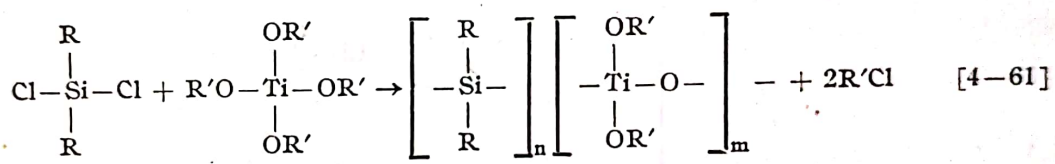
sau



Poli(fosfosiloxanii), poli(arseno- şi poli(stibiusiloxanii)

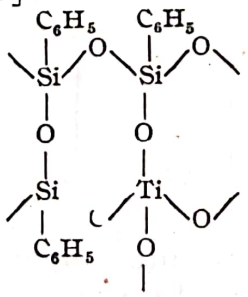
sînt uşor susceptibili la hidroliză şi la atacul acizilor sau bazelor. Polimerii solizi, răşinoşi ce conţin arsen au proprietăţi insecticide [8].

Poli(titanosiloxanii) se obţin prin cohidroliza diclorsilanilor şi alcoxizilor de titan, sau prin alte metode specifice sintezei poli(elementosiloxanilor):



[4—61]

Reacţia alcoxizilor de titan cu diacetoxisilanii favorizează dispunerea regulată a metalului de-a lungul catenei macromoleculare. Polimerii corespunzători raportului Si/Ti = 4 reprezintă materiale casante cu structura mixtă — ciclică şi liniară [7]:



Poli(titanoorganosiloxanii) sînt rezistenţi la acţiunea apei, se utilizează drept catalizatori în procesele de condensare, sau drept adezivi la smalţuri.

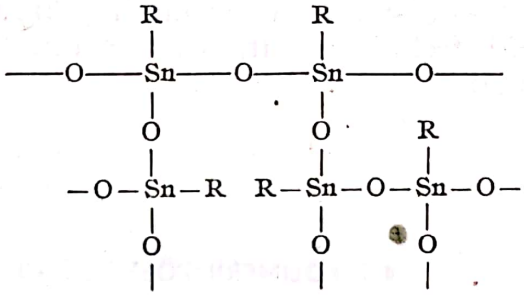
4.2.2. Polimerii germaniului

Deşi în genere se menţionează că majoritatea polimerilor germaniului se prezintă cu mase moleculare coborîte, s-au putut totuşi obţine produse cu masa moleculară variind între 20 000—100 000 [307]. Polimerii germaniului

sînt sensibili la acţiunea acizilor şi bazelor sub influenţa cărora se depolimerizează în compuşi cu masă moleculară mai mică, formînd astfel *tetrameri*: $[(C_6H_5)_2GeO]_4$. Aceştia în amestecuri apă-etanol revin la forma polimeră $[(C_6H_5)_2GeO]_n$ şi din nou la tetrameri în prezenţa acidului acetic [308]. O comportare similară se remarcă şi pentru polimerul $[(CH_3)_2GeO]_n$.

4.2.3. Polimerii staniului şi plumbului

Polimerii Sn—O, derivaţi ai acizilor alcanstanoici, RSn(O)(OH), sînt stabili hidrolitic, insolubili în cei mai mulţi solvenţi organici, solubili în alcooli alifatici inferiori, probabil urmare a transformării în esterii corespunzători. Evaporarea excesului de alcool şi tratamentul termic al reziduului format, condiţionează apariţia unor polimeri transparenţi de forma:



Nolthes atribuie acestor polimeri structuri reticulate. Asemenea combinaţii s-au obţinut şi prin deshidratarea termică a *acidului* 1-*butanstanoic*; sînt caracterizate prin deosebită stabilitate la hidroliză şi prezintă o structură ciclică [309].

Conducînd polimerizarea acizilor distanoici în prezenţa alcalilor se formează substanţe ce conţin unităţi Sn—O—C, insolubile în acid clorhidric şi care nu se descompun la temperatura de 360 °C.

În tabela 33 sînt cuprinşi o *serie de polistanoxani* stabili la hidroliză, la atacul alcaliilor, dar care reacţionează cu acizii halogenaţi şi sărurile lor.

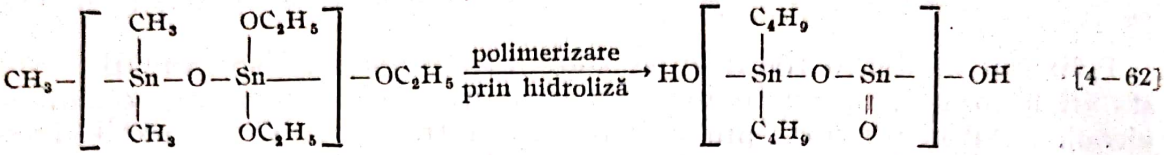
Tabela 33

Tipuri de polistanoxani [13]

	$X-\left[\begin{matrix}R\\-Sn-O-\\R\end{matrix}\right]_n-Y$		
X	Y	R	n
$R'O-$	$-R'$	Alchil, aril	2—5
$R-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-$	$-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-R'$	Alchil	1
C_4H_9-	$-Sn(C_4H_9)_3$	$-C_4H_9$	2,5—14
$OH-$	$-H$	$-CH_2C_6H_5$	8,9

Polistanoxanii cu mase moleculare reduse pot fi utilizaţi în scopul stabilizării poli(clorurii de vinil).

În scopuri aplicative pot fi sintetizaţi *polistanoxani* prin hidroliza oligomerilor. Astfel folosind tetramerii solubili în benzen, prin hidroliză se realizează polimerizarea acestora obţinîndu-se compuşi macromoleculari insolubili şi infuzibili [310]:



[4–62]

Ca polimeri pe bază de plumb poate fi menţionat *cimentul de glicerină şi litargă*, care se întăreşte şi devine insolubil şi infuzibil. Structura *poli(gliceratului de plumb)* trebuie privită ca un amestec de lanţuri liniare şi reţele tridimensionale.

4.3. POLIMERII FOSFORURUI, ARSENULUI ŞI STIBIULUI

4.3.1. Polimerii fosforului

În ultimii ani, polimerii cu fosfor au atras în mod deosebit atenţia printr-o serie de proprietăţi preţioase, fiind mai ales termostabili şi ignifugi.

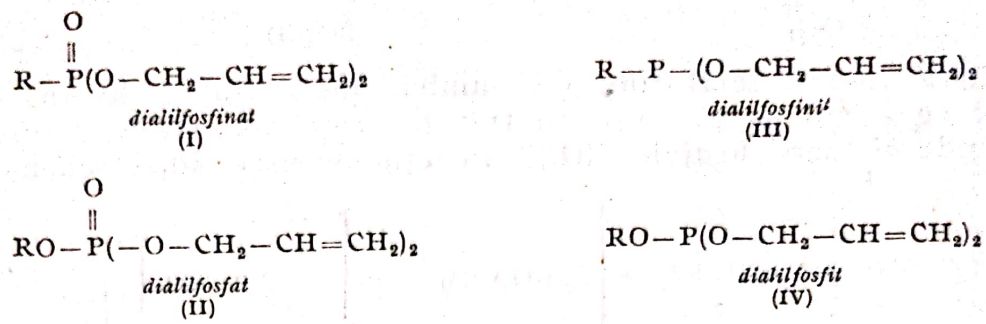
4.3.1.1. Polimerii fosforului conţinînd elementul în catena laterală

Pentru sinteza acestui tip de polimeri, în ultimii 20 de ani s-a studiat intens procesul de polimerizare al *combinaţiilor fosfoorganice* conţinînd grupa alilică. S-a constatat că gruparea nesaturată din esterii monoalilici ai acidului fosforic favorizează apariţia doar a polimerilor cu masă moleculară redusă.

Unele combinaţii ale fosforului pentavalent, cu mai mult de o grupare alilică, furnizează polimeri reticulari. Creşterea masei moleculare a esterilor alilici ai acidului fosforic le limitează capacitatea de polimerizare.

Încercări de a polimeriza aceşti esteri s-au făcut mai ales în scopul obţinerii sticlelor organice care să prezinte pe lîngă proprietăţile obişnuite cerute

acestor materiale și stabilitate la foc. S-a reușit astfel sinteza a patru tipuri de combinații dialilice conținînd fosfor [311, 312]:



dialilfosfinat (I) — *dialilfosfinit* (III)

dialilfosfat (II) — *dialilfosfit* (IV)

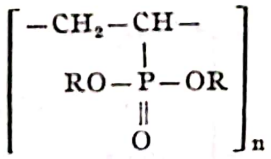
Unul dintre cei mai importanți esteri ai acidului fosforic este dialilfosfinatul, care prin copolimerizare cu metacrilatul de metil oferă un material cu același indice de refracție cu al sticlelor silicat.

În seria vinilică se observă că derivații fosfoorganici ce conțin 2 sau 3 grupări nesaturate, se transformă prin polimerizare în compuși macromoleculari sticloși, infuzibili și insolubili în solvenți organici, iar cei cu o singură dublă legătură vinilică polimerizează greu sau de loc. În schimb aceștia prezintă capacitate de copolimerizare.

Cîteva caracteristici ale polimerilor obținuți din esterii *acizilor vinilfosfinici* rezultă din tabela 34.

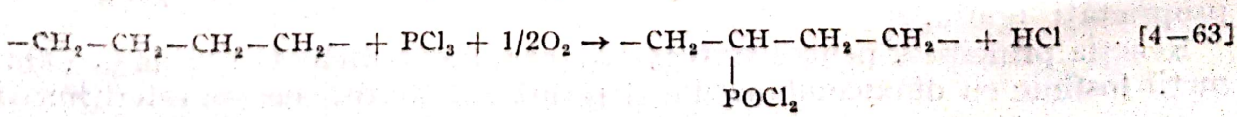
Tabela 34

Cîteva caracteristici ale polimerilor esterilor acidului vinilfosfinic [49]



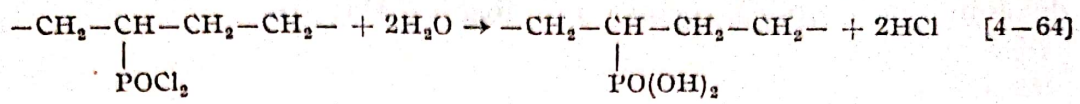
R	Masa moleculară	Temperatura de sticlizare °C	R	Masa moleculară	Temperatura de sticlizare °C
Metil	6 500	+50	Heptil	1 500	−55
Etil	3 800	−7	Izopropil	2 500	−25
Propil	7 030	−27	Izobutil	1 200	+ 5
Butil	1 300	−30	Izoamil	3 100	−17
Hexil	2 000	−56			

Fosforilarea unei serii de polimeri are de asemenea ca rezultat obținerea produselor cu atomi de fosfor în catena laterală. Astfel prin tratarea polietilenei cu masă moleculară mică (2 000) cu triclorură de fosfor și oxigen se formează *cloranhidrida acidului poli(etilenfosfinic)*:



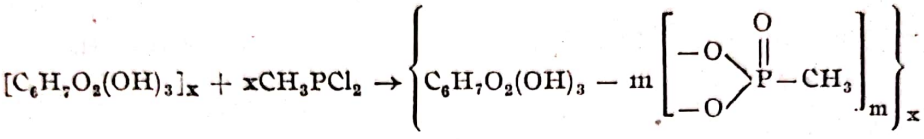
[4−63]

Prin saponificarea acestui produs rezultă *acidul poli(etilenfosfinic)*:

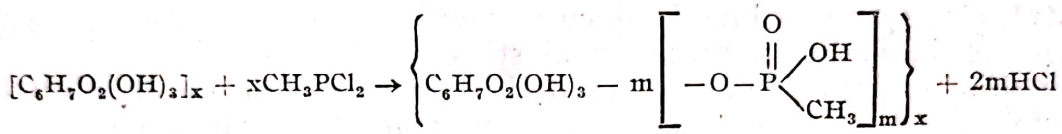


[4—64]

Pentru a conferi ţesăturilor de bumbac proprietatea de autostingere Z. A. Rogovin şi colab. au tratat aceste materiale cu dicloranhidrida acidului metil fosfinic [313]. Reacţia decurge după schema:

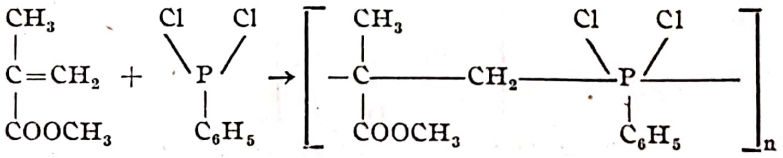


sau [4—65]



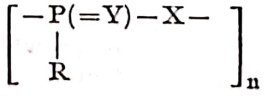
4.3.1.2. Polimeri cu legături C—P în catena principală

În anul 1954 s-au obţinut primii copolimeri pe bază de acizi alchil- sau arilfosfinici cu olefinele, dienele şi alţi monomeri. Tratarea lor cu metanol îi transformă în polimeri conţinînd *grupări fosfinoxidice* [314, 315]. Copolimerizarea decurge după schema:



[4—66]

P. R. Bloomfield a sintetizat polimeri cu legătura C—P în catena principală, corespunzători formulei generale [316, 317]:



în care: R — radical hidrocarbonat monofuncţional; X — grupă hidrocarbonată bifuncţională; Y — atom de oxigen sau sulf (la fosforul trivalent lipseşte). Acest tip de polimeri rezultă prin condensarea combinaţiilor organometalice bifuncţionale de tip M-X-M în care: M= —MgCl, —MgBr, —MgI, Li sau K) cu *dihalogenarilfosfina*.

Numeroase lucrări sînt consacrate sintezei poliesterilor caracterizaţi prin prezenţa fosforului în catena principală, care manifestă pronunţate proprietăţi ignifuge.

Reacţia principală pentru sinteză este cea dintre dicloranhidrida acidului metil fosfinic cu dioxicombinaţiile şi furnizează alături de poliesteri liniari

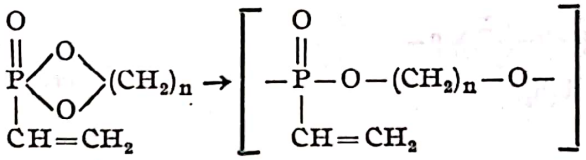
şi structuri ciclice. În tabela 35 sînt prezentaţi cîţiva esteri mai importanţi ai acidului metilfosfinic.

Tabela 35

Tipuri principale de poliesteri metilfosfinici [49]

Glicolul	Randamentul raportat la cel teoretic, %	η_{rel}	Temperatura de înmuiere °C
Etilenglicol	12	0,04	—52
Butilenglicol 1,3	23,2	0,04	—57
Butilenglicol 1,4	23,7	0,04	—53
Dietilenglicol	61,2	0,06	—59
Hexametilenglicol	40,7	0,07	—59
Trietilenglicol	41,0	0,06	—53

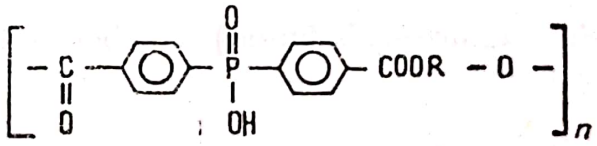
S-au sintetizat şi *poliesteri micşti* prin reacţia dicloranhidridelor acizilor metil- şi vinil fosfinici cu diferite dioxicombinaţii. Se cunosc de asemenea poliesterii acidului vinilfosforic cu diferiţi dioli sau obţinuţi prin polimerizarea esterilor ciclici în prezenţa apei la 140 °C, după reacţia [318]:



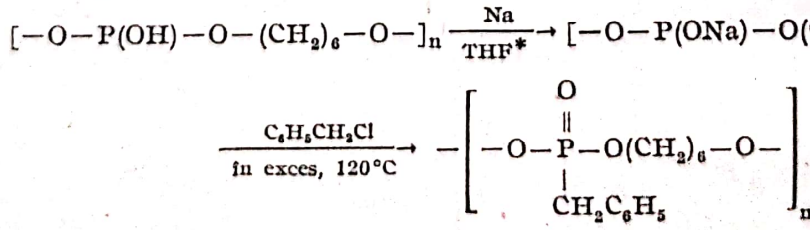
[4—67]

Înlocuirea legăturii C—P cu C—O—P în radicalul legat lateral la fosfor determină formarea polimerilor cu temperaturi coborîte de înmuiere. Dintre aceştia se menţionează cei pe bază de hidrochinonă cu diferiţi acizi ai fosforului (tabela 36) [319].

Răşini poliesterice cu proprietăţi schimbătoare de ioni rezultă prin acţiunea esterului metilic al acidului bis-(*p*-carboxifenil)fosfinic asupra etilen- şi dietilenglicolilor, prezentînd temperaturi de înmuiere de 231 ° sau 180C °. Structura acestui tip de polimeri este [320, 321]:



Polifosfinaţii rezultă pe bază de *poli(alchilenfosfiţi acizi)*. Astfel prin tratarea *poli(hexametilenfosfitului)* cu clorură de benzil se produce o masă albă, elastică, insolubilă în solvenţii organici obişnuiţi şi în apă. Reacţia poate fi reprezentată prin [322]:

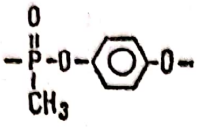
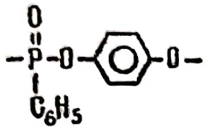
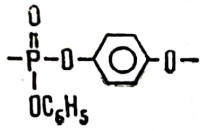
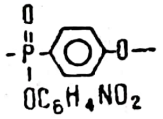
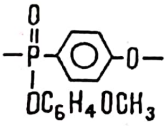


[4—68]

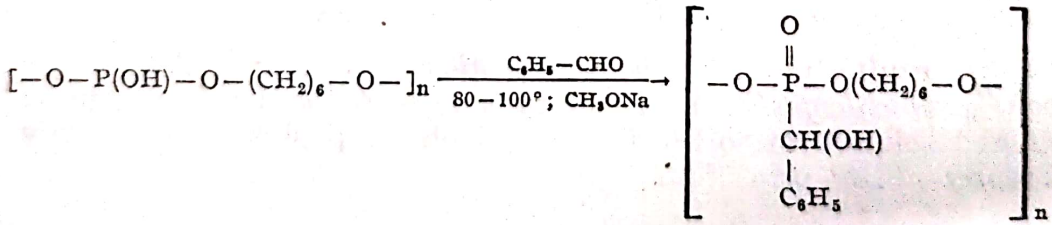
* THF = tetrahidrofuran

Tabela 36

Cîteva caracteristici ale poliesterilor hidrochinonei cu diferiţi acizi fosfinici [49]

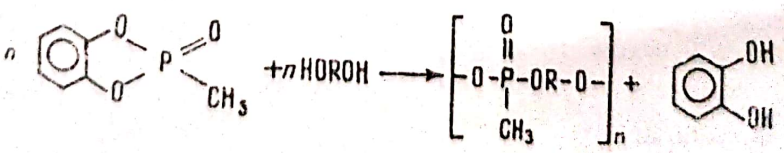
Acidul	Formula unităţii structurale	Proprietăţile polimerilor			
		Temperatura °C:		η_{rel}	Aspectul exterior
		înmuiere	formare a firelor		
Metilfosfinic		63—65	73—74	0,10	Fragil, transparent
Fenilfosfinic		83—85	94—95	0,16	Idem
Fenoxifosfinic		50	—	Ins. în crezol	Cauciucos
p-Nitrofenoxifosfinic		36—38	41—42	0,05	Rigid, maron deschis
p-Metoxifenoxifosfinic		35—38	—	Insolubil în crezol	Rigid, transparent

Prin tratarea *poli(hexametilenfosfitului)* cu benzaldehidă se formează *polifosfinat*, după reacţia:



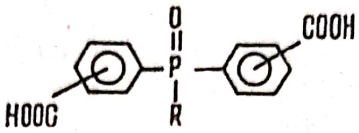
[4—69]

sau prin transesterificarea *o-fenilenmetilfosfinatului* cu dioli în prezenţa $ZnCl_2$ [323]:



[4—70]

Pentru sinteza poliamidelor, conţinînd atomul de fosfor în catena de bază s-a propus utilizarea acizilor dicarbonici, cu structura [49]:



în care grupele carboxilice se găsesc în poziţiile 1,4 , 1,3 sau 1,2, iar R este un radical metil sau fenil.

Cîteva proprietăţi ale poliamidelor obţinute din acizi dicarbonici conţinînd fosfor şi hexametilendiamină sînt sistematizate în tabela 37.

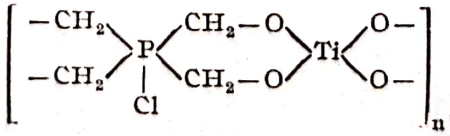
Tabela 37

Cîteva proprietăţi ale poliamidelor obţinute din acizi dicarbonici conţinînd fosfor şi hexametilendiamină [49]

Acidul	Temperatura, °C		η_{rel} la 20°
	de înmuiere	de formare a firelor	
p $HOOCC_6H_4-P(O)(C_6H_5)-C_6H_4COOH$ *p*	190	230—231	0,42
p $HOOCC_6H_4-P(O)(CH_3)-C_6H_4COOH$ *p*	182	202—205	0,32
m $HOOCC_6H_4-P(O)(CH_3)-C_6H_4COOH$ *m*	134	170—172	0,36
$CH_3OP(C_6H_4CO\text{-}o)_2O$	122	142—144	0,18

Temperatura de înmuiere şi formare a firelor la acest tip de poliamide este mai ridicată decît la cele pe bază de hexametilendiamină şi acizii difenilmetancarboxilici, fapt ce se explică prin polaritatea crescută a grupei P(O)R faţă de cea metilenică.

Prin policondensarea *clorurii de tetrametilfosfoniu* cu cantităţi echimoleculare de *tetrabutiltitan* în prezenţa magneziului se formează un polimer conţinînd fosfor şi titan corespunzător formulei generale [324]:



El se prezintă ca o răşină transparentă incoloră ce poate fi trecută în stare infuzibilă prin tratare cu etilendiamină.

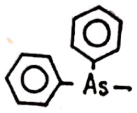
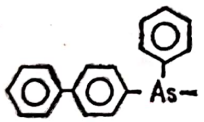
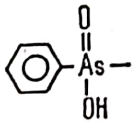
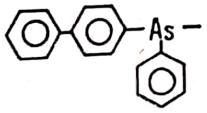
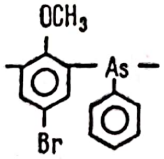
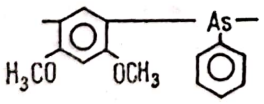
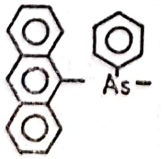
4.3.2. Polimerii arsenului și stibiului

Faptul că acești compuși macromoleculari sînt toxici și nu prezintă avantaje față de analogii lor cu celelalte metale ale grupei exclude posibilitatea utilizării lor industriale [13].

S-a sintetizat totuși o serie de polimeri conținînd aceste tipuri de legături, cîțiva sînt prezentați împreună cu unele proprietăți în tabela 38.

Tabela 38

Cîteva tipuri de polimeri conținînd arsen în lanțul de bază

Polimerul	Temperatura de înmuiere °C	Temperatura la care începe pierderea în masă, °C	Solubilitatea
	400	280	în H_2SO_4 conc.
	400	280	Insolubil
	400	60	Soluții alcaline apoase
	180	270	Cloroform
	300	310	Cloroform
	220	250	Cloroform
	270	100	Cloroform
	90	230	Amestec benzen : cloroform

Polimeri cu masă moleculară mică, au fost sintetizaţi şi din categoria celor care conţin 3 tipuri de elemente în lanţ, printre care menţionăm: As—O—Si, Sb—O—Si, As—O—Sn [325—327].

4.4. POLIMERII SULFULUI, SELENIULUI ŞI TELURULUI

4.4.1. Polimerii sulfului

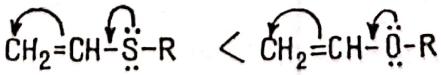
Printre combinaţiile sulfoorganice se cunosc o serie de monomeri polimerizabili care se pot transforma în produse cu proprietăţi preţioase. Pînă în prezent se citează trei direcţii principale de utilizare a acestor compuşi macromoleculari, care de altfel stimulează şi dirijează sinteza lor chimică.

Prima este sinteza prin polimerizare şi copolimerizare a combinaţiilor reprezentînd analogi ai unor monomeri sulfuroşi de natura eterilor vinilici, esterilor acrilici şi metacrilici urmărind în principal înlocuirea atomului de oxigen cu atomul de sulf.

O a doua direcţie de studiu priveşte metode de introducere a grupelor conţinînd sulf în macromoleculele unor polimeri clasici cum ar fi polistirenul, poli(clorura de vinil) în scopul modificării proprietăţilor acestora.

În sfîrşit a treia cale vizează combinaţiile heterocatenare, cu sulf. Interes deosebit prezintă studiile referitoare la obţinerea polimerilor termostabili cu sulf în catenă, alături de sulf sub formă de grupe sulfurice sau sulfonice la nuclee fenilice.

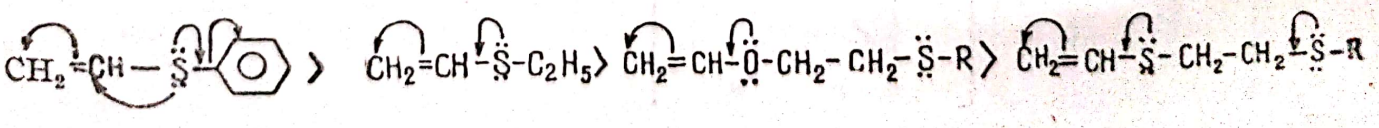
Polimerii vinilalchilsulfurici se caracterizează prin coexistenţa grupării vinilice şi a atomului de sulf. Mai bine studiaţi în această categorie sînt *polimerii sulfurilor vinilice* α, β *nesaturate* [328—330]. Polimerizarea acestor sulfuri s-a realizat atît pe cale radicalică cu iniţiatori specifici, cît şi pe cale ionică. Catalizatori de tip cationic, de natura $FeCl_3.6H_2O$ şi $SnCl_2$, care favorizează polimerizarea cu un bun randament a esterilor *alchilvinilici*, manifestă inerţie în cazul *vinilachilsulfurilor*, pentru polimerizarea cărora este nevoie de cantităţi importante de catalizatori şi durate îndelungate de reacţie. Se consideră că o asemenea inerţie s-ar datora caracterului nucleofil mai redus al dublei legături vinilice din combinaţiile disulfurice, comparativ cu analogii lor cu oxigen şi formării la atomul de sulf a unor *complecşi de tip donor-acceptor*, relativ mai stabili:



[4—71]

Tendinţa de polimerizare a monomerilor de acest tip, permite dispunerea lor în următoarea serie:

[4—72]
[4—73]



Mecanismul polimerizării ionice a *esterilor tionilici* în prezența catalizatorilor de bor *(eterați ai trifluorurii de bor)* decurge sub acțiunea promotorilor formați în prezența urmelor de umiditate.

Polimerizarea pe cale radicalică a acestor monomeri decurge cu viteze crescute comparativ cu polimerizarea cationică.

Legături duble deosebit de active prezintă *vinilalchilsulfonele*, dar polimerizarea acestora este puțin cercetată. Se cunosc însă o serie de copolimeri cu proprietăți valoroase. Astfel cei pe bază de *alchil* și *aril izopropenilsulfone*, de tipul $RSO_2C(CH_3)=CH_2$, cu compuși conținînd legătura —C=C— (acetat de vinil, metacrilat de metil, stiren, acrilonitril, clorură de vinil, etc.) se utilizează ca folii rezistente, pelicule, compoziții de presare [331].

Polimerii și *copolimerii aminoarilvinilsulfonelor* își găsesc aplicații în domeniul coloranților macromoleculari, căci conțin un număr considerabil de grupe aminice, capabile de diazotare [332].

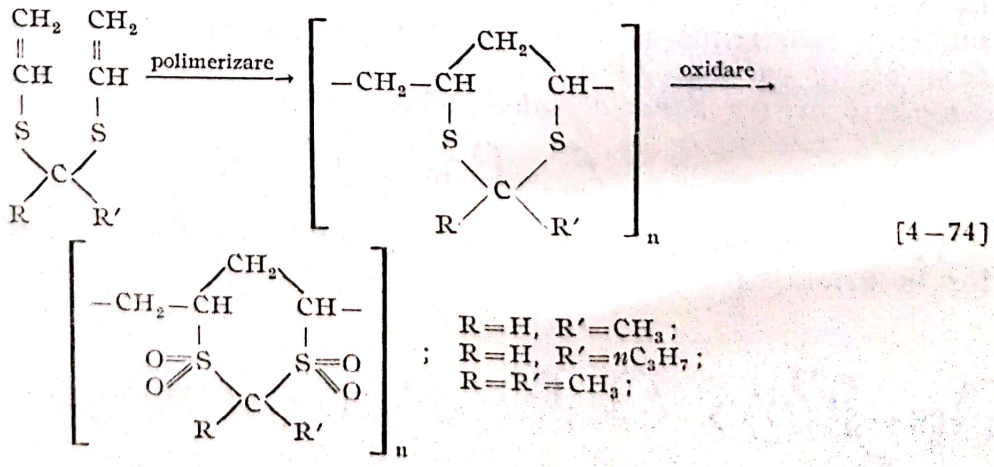
Polimeri conținînd legătura S—C rezultă și prin polimerizarea tioacrilaților și tiometacrilaților; proprietățile lor sînt cuprinse în tabela 39.

Tabela 39

Tipuri de homopolimeri ai esterilor acizilor tio- și metacrilic și valoarea temperaturii lor de topire [49]

Radicalul grupei esterice	Tioacrilatul	Metacrilatul	Tiometacrilatul
Metil	—	144	152
Etil	—	65	127
Izopropil	—	95	140
t-butil	98	—	193
Fenil	101	152	169
4-clorfenil	—	154	172
Pentaclorfenil	—	250	250

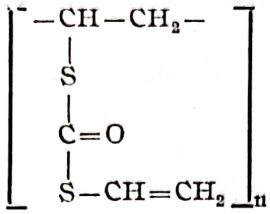
Divinilmercaptanii și *divinilmercaptolii* polimerizează după un *mecanism inter-intramolecular* conducînd la formarea ciclurilor de-a lungul lanțului. Oxidarea acestor compuși cu apă oxigenată conduce la *sulfone* solubile și fuzibile [333].



[4—74]

În alte condiţii [334] *divinilmercaptanii* şi *divinilmercaptolii* furnizează prin polimerizarea radicalică elastomeri.

C. G. Overberger a arătat că *esterul* SS' *divinilic al acidului ditiocarbonic* $CH_2=CH-S-CO-S-CH=CH_2$ formează în funcţie de condiţiile polimerizării produse de diferite structuri şi proprietăţi [335]. Partea solubilă a polimerilor săi, corespunde următoarei structuri:



Conducînd polimerizarea esterului divinilic în soluţie, conţinutul în polimer solubil creşte. El conţine în aceste condiţii *cicluri de etilenditiocarbonat* legate prin punţi etilenice, iar mecanismul polimerizării este cel *intra-intermolecular*.

În ultimul timp reţine atenţia sinteza polimerilor din derivaţii *acidului vinilsulfuric*, mai ales a *vinilsulfofluorurii* şi *vinilsulfoclorurii*. Asemenea polimeri conţin grupe funcţionale, dotate cu o deosebită reactivitate, permiţînd numeroase transformări polimer-analoge. Aceste reacţii sînt importante cînd se impune obţinerea combinaţiilor macromoleculare ale căror monomeri nu sînt cunoscuţi sau prezintă capacităţi de polimerizare extrem de reduse.

W. Kern şi colab. săi au obţinut *vinilsulfonamide polimere* utilizînd *poli(sulfoclorură de vinil)* sau *poli(sulfofluorură de vinil)* [336,337]. Cîteva date cu privire la polimerizarea acestor derivaţi sînt cuprinse în tabela 40.

Tabela 40

Transformarea poli(sulfofluorurilor (clorurilor) de vinil) prin reacţii cu aminele

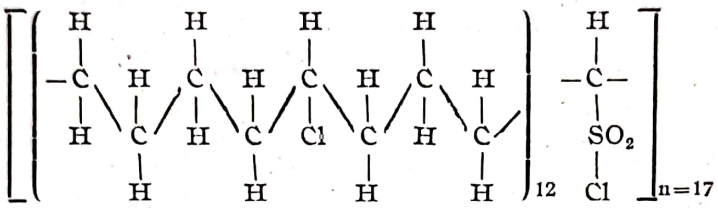
Amina	$-CH_2-CH-$ | SO_2F		$-CH_2-CH-$ | SO_2Cl	
	Temperatura °C	Gradul de substituţie, mol %	Temperatura °C	Gradul de substituţie, mol %
Amoniac	60	55	20	73
n-Hexilamina	—	—	20	95
Dietilamina	45	45	—	—
Anilina	55	81	—	—
p-Fenilendiamina	65	33	20	94
N-Dimetil-*p*-fenilendiamina	20	46	—	—
p-Fenilendiamina	—	—	20	14
β naftilamina	—	—	20	55
α aminopiridina	—	—	20	42

În ultimii ani s-au pus la punct metode pentru introducerea funcţiunilor cu sulf în macromoleculele polimerilor bine cunoscuţi ca: polietilenă, polistiren, poli(clorură de vinil), cu scopul modificării proprietăţilor lor.

În cadrul poliolefinelor cea mai de perspectivă cale este modificarea prin sulfoclorurare; drept agent de sulfonare serveşte de obicei amestecul SO_2+Cl_2 sau clorura de sulfuril în prezenţa catalizatorilor. Ulterior s-a pus la punct o metodă de iradiere cu radiaţii ale Co^{60} la temperatura de 20 °C.

Comparînd comportarea în acest proces a polietilenelor de presiune înaltă, medie sau joasă se constată că ultimele prezintă stabilitatea cea mai avansată la acţiunea acizilor, bazelor şi solvenţilor organici [337, 338].

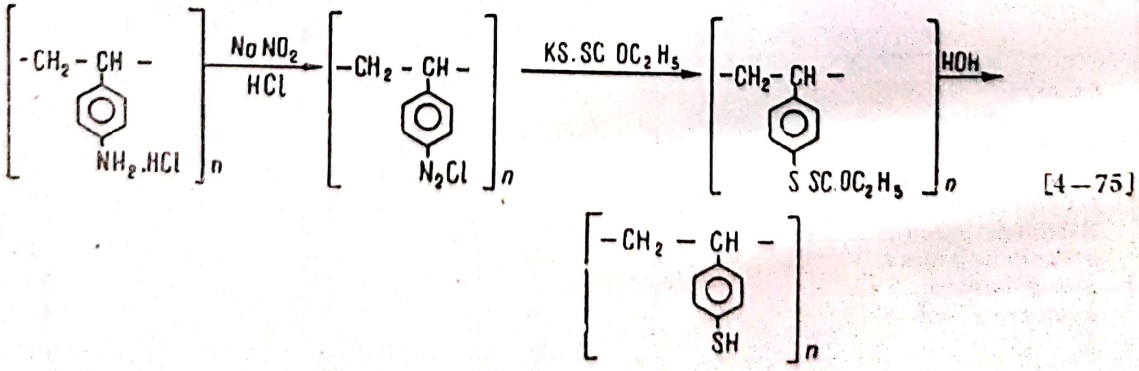
Structura unei *polietilene sulfurate* poate fi reprezentată astfel:



Deci la 7 atomi de carbon revine aproximativ un atom de clor şi la 90 atomi de clor o *grupă clorsulfonică.*

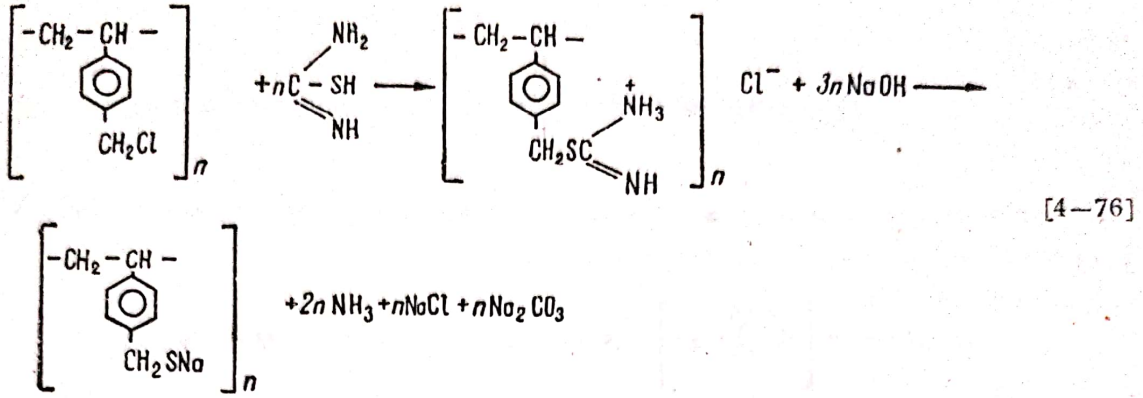
Interes practic şi teoretic deosebit prezintă introducerea *grupelor tiolice* (sulfhidrice —SH) sau *tionice* (= S) în diferite macromolecule. Sinteza monomerilor vinilici de tip sulfhidric este foarte complicată de aceea polimerii care conţin aceste grupări se obţin numai prin transformarea unor compuşi adecvaţi.

Mercaptanii macromoleculari sînt interesanţi întrucît participă la reacţii oxido-reducătoare cu aplicaţii la răşini schimbătoare de ioni sau electroni. Astfel este cunoscută transformarea copolimerilor stirenului cu divinilbenzenul în derivaţi sulfhidrici prin aplicarea succesivă a operaţiilor de nitrare, reducere, diazotare, şi xantogenare [339]:



[4—75]

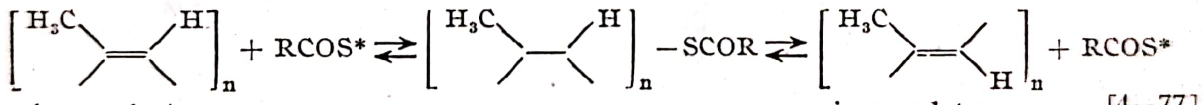
sau clormetilarea copolimerului, tratarea sa ulterioară cu tiouree urmată de hidroliza produsului final [339, 340]:



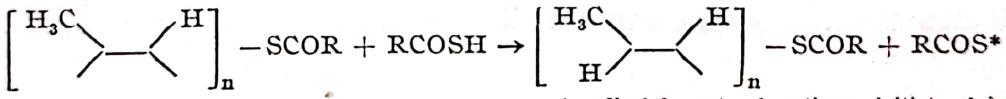
[4—76]

Foarte importantă este reacţia de modificare a cauciucurilor. Acţiunea tioacizilor sau altor combinaţii ce conţin sulf se realizează în masă, în soluţie sau în latexuri concentrate şi în toate cazurile se remarcă pronunţate efecte de frînare a cristalizării în comparaţie cu cauciucul natural iniţial. Încetinirea procesului de cristalizare prin această transformare se explică, în literatura de specialitate, prin izomerizări *cis-trans* provocate de acţiunea radicalilor formaţi prin scindarea atomului de hidrogen din grupa sulfhidrică a acidului sau tiolului [341—343]:

$$A^* + RCOSH \rightarrow AH + RCOS^*$$

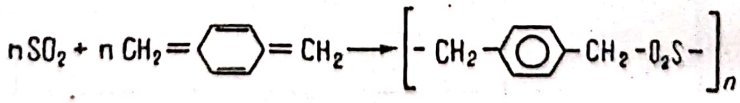


izomerul *cis* — izomerul *trans* [4—77]



A-radical format sub acţiunea iniţiatorului

Dintre polimerii heterocatenari, cu legătura S—C în lanţul principal menţionăm *polisulfonele* care rezultă prin copolimerizarea *chinondimetanilor* cu bioxidul de sulf [344, 345]:



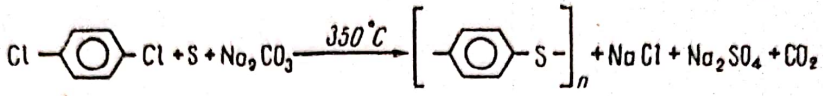
[4—78]

Drept derivaţi *chinonmetanici* se utilizează *p-chinondimetanul*, 1,4 *nafto-chinondimetan*, 2-clor- şi 2 *metil-p-chinondimetan*. Copolimerizarea se conduce la temperaturi coborîte cuprinse între —120 pînă la +30 °C. Polimerii prezintă proprietăţi de termostabilitate, electrice, abrazive, putînd fi prelucraţi prin turnare sau utilizaţi pentru acoperiri de protecţie.

Scanned with OKEN Scanner

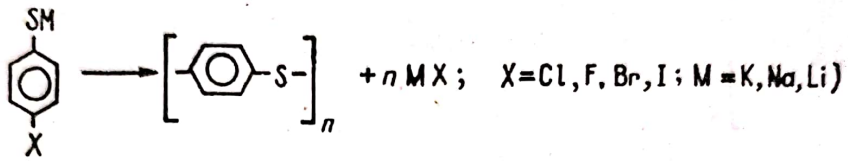
R. W. Lenz şi colab. au sintetizat *politioeteri de tipul poli(fenilen-sulfurilor)* pe două căi [347]:

— prin reacţia *p-diclorbenzenului* cu sulfuri metalice în prezenţa sulfului şi



[4—79]

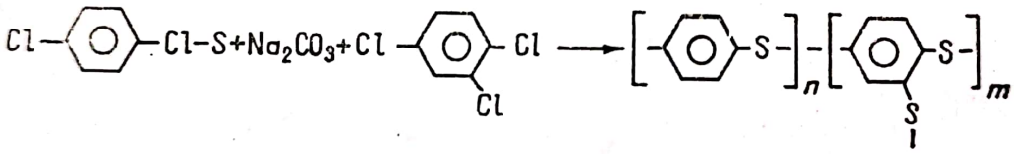
— prin policondensarea sărurilor alcaline ale *p-galotiofenolilor* [347, 348]:



[4—80]

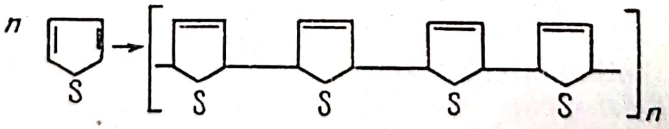
Poli(fenilendisulfurile) liniare (cu grad de polimerizare n = 10) sînt stabile pînă la 400° în aer şi azot.

Asemănător se obţin structuri liniare sau reticulate din *p-diclorbenzen* şi 1,3,4 *triclorbenzen*, produse manifestînd o deosebită termostabilitate pînă la 400—500°C:



[4—81]

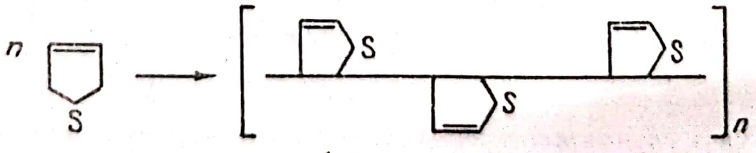
Se mai cunosc polimeri cu structură ciclică, posedînd de pildă drept unitate structurală *tiofenul* capabil să se înlănţuie în două moduri:



[4—82]

(I)

sau



[4—83]

(II)

Mai probabilă se consideră structura (II).

4.4.2. Polimerii seleniului şi telurului

Natura deosebit de toxică a polimerilor cu seleniu sau telur limitează aplicaţiile lor. S-a specificat sinteza atît a polimerilor hetero- cît şi homocatenari conţinînd Se şi Te, dar aceştia nu oferă avantaje în plus în comparaţie cu analogii lor cu sulful.

4.5. POLIMERI CONŢINÎND METALE CE FORMEAZĂ ALCOXIZI ŞI CARBOXILAŢI [13]

Alcoxizii şi carboxilaţii se întîlnesc frecvent ca intermediari în sinteza *poli(metalosiloxanilor)*, cei mai obişnuiţi fiind de tip $M_n(OR)_n$ sau $M_n(OCO)R'')_n$.

Cînd numărul de coordinaţie creşte prin polimerizare mai mult decît prin coordinare cu un alt ligand, tendinţa elementului este de a forma cele mai mici unităţi posibile, în care toţi atomii metalici ating număr maxim de coordinaţie. Astfel alcoxizii tind să adopte structura macromoleculară ce conţine un număr maxim de punţi între atomii metalici adiacenţi. Dacă ne referim la polimerul titanalcoxidic cea mai probabilă structură este cea reprezentată în figura 35.

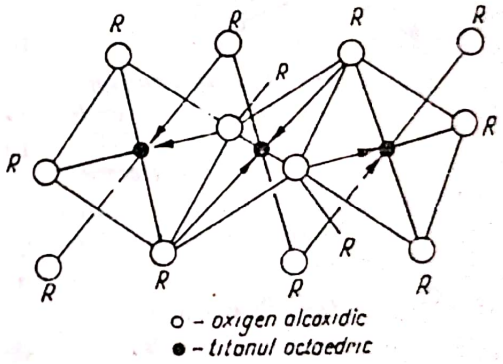


Fig. 35 Structura alcoxidului de titan trimer $[Ti(OR)_4]_3$; R — radical alchil; [13]

Gradul de polimerizare al acestor compuşi depinde de natura metalului şi de existenţa ramificării în *grupul alcoxi*. Spre exemplu niobiul şi tantalul nu pot depăşi stadiul dimer (fig. 36), iar *titanetoxidul, titanizopropiloxidul* rămîn monomeri.

Cei mai mulţi *alcoxizi metalici* sînt uşor hidrolizabili în exces de apă obţinîndu-se hidroxidul metalic corespunzător şi final oxidul metalului, viteza şi gradul de realizare a acestui proces depinzînd hotărîtor de dimensiunile grupelor alchil. Hidroliza este limitată sau nu se produce atunci cînd aceste grupe au dimensiuni mari.

Siliciul şi titanul nu formează legături stabile hidrolitic cu carbonul; la fel se comportă zirconiul şi aluminiul.

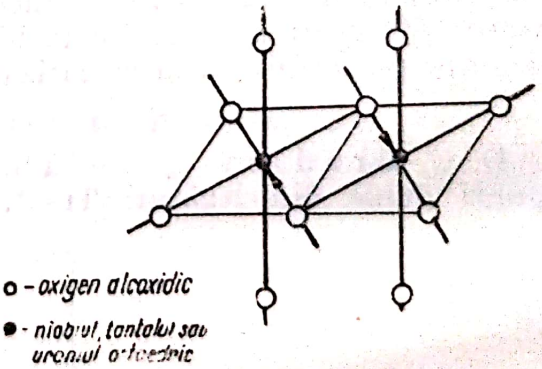


Fig. 36 Structura dimerului alcoxidic al niobiului, tantalului sau uraniului: R — radical alchil; [13]

Scanned with OKEN Scanner

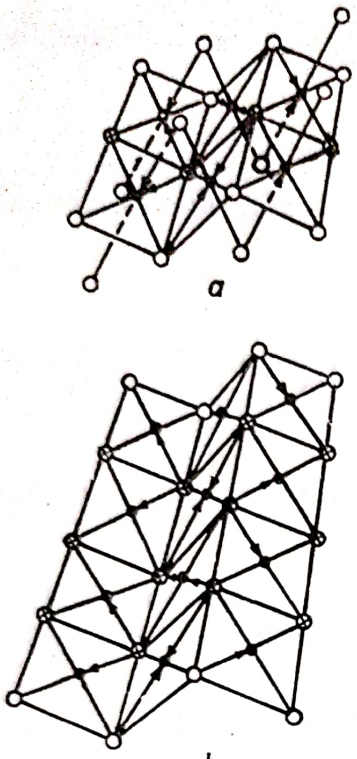


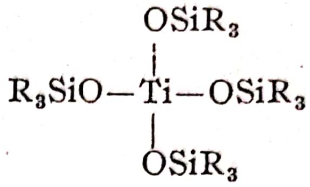
Fig. 37 Structurile derivaților metilici ai alcoxidului de titan corespunzător formulei generale

$[Ti_{3(x+1)}O_{4x}(OR)_{4(x+3)}]$;

$(a) - x = 1$; $(b) - x = 3$:

Pentru simplificare sînt reprezentați doar atomii de oxigen din lanțul de bază al polimerului [13]

În timp ce etoxidul de titan hidrolizează rapid în apă, *tetrakis(trialchiltitanosiloxanul)* hidrolizează cu viteză relativ redusă. Tetrakis(trifeniltitanosiloxanul)



rezistă la atacul acidului clorhidric, la cald, și a hidroxidului de sodiu 0,1 *n*, iar derivații *trialchilsiloxi* se descompun la hexaalchil disiloxani prin tratare cu alcalii diluate.

Hidroliza *tetrakis(triaril-sau trialchiltitanosiloxanului)* în prezența catalizatorilor conduce la *poli(titanosiloxani)* cu masă moleculară mică. D. C. Bradley studiind aspectele teoretice ale hidrolizei și cele structurale ale alcoxizilor de titan formulează structura următoare: $[Ti_3O_4(OR)_4]$

Intermediarii formați în timpul condensării se caracterizează în general prin formula:

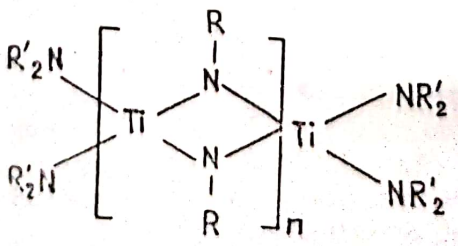
$$Ti_3(x+1)O_{4x}(OR)_{4(x+3)} \text{ unde } x = 0 - 3.$$

Cea mai simplă structură chimică în care $x = 0$ se prezintă în figura 37.

Un polimer tipic de condensare, format din alcoxizi metalici, s-a separat sub forma unui film transparent de titanat, care pe măsura evaporării solventului devine fragil datorită trecerii titanului sub formă de bioxid. Viteza de hidroliză se reduce pe măsura creșterii gradului de polimerizare. Structuri mai stabile la hidroliză decît cele obținute prin policondensare pot rezulta prin chelatizare cu grupe alcoxi mai reactive:

$$nR-O-\widehat{Ti}-OR + nH_2O \rightarrow [-\widehat{Ti}-O-]_n + 2nROH \qquad [4-84]$$

D. C. Bradley și colab. [350] au preparat polimeri conținînd punți duble din legături Ti—N:



Polimerii sînt similari celor de coordinaţie preparaţi prin *amonoliza* ionilor metalici, spre exemplu Cr^{III}, Co^{III}, în prezenţă de amoniac lichid. Asemenea polimeri ai titanului se consideră de coordinaţie, datorită insolubilităţii lor în solvenţi electronodonori de tipul dioxanului, piridinei sau acetonitrilului. Titanul fiind tetracoordinat compuşii obţinuţi sufăr atacul apei, acizilor, bazelor, dar această comportare poate fi diminuată prin creşterea masei moleculare a radicalului alchil fixat la azot.

Scanned with OKEN Scanner

5

POLIMERI DE COORDINAȚIE

Chimia polimerilor de coordinație este una dintre ramurile cele mai tinere și de perspectivă ale chimiei macromoleculare, ramură ce se găsește în plin progres. Obiectul său îl constituie compușii macromoleculari ce conțin de-a lungul lanțului atomi metalici uniți coordinativ cu grupări organice sau anorganice cu caracter electronodonor, denumite *liganzi*. Asemenea polimeri pot fi obținuți în special utilizînd metalele tranziționale — — elemente ale subgrupelor principale din sistemul periodic, a căror valență este inferioară numărului de coordinare.

Formarea polimerilor de coordinație nu trebuie confundată cu polimerizarea coordinată, care implică procesul coordinativ doar în etapa de creștere, fără a se materializa și în produsele finale.

G. T. Morgan și H. K. Drew, au propus în anul 1920, pentru compușii macromoleculari de coordinație denumirea de combinații chelatice, termenul fiind de origine greacă *„chelat"* care înseamnă clește și sugerează modul de fixare al liganzilor la atomul central [351].

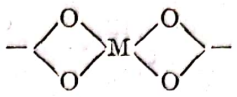
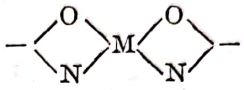
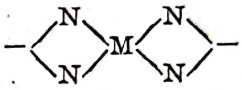
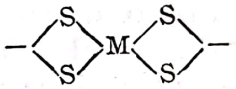
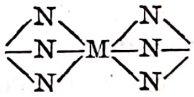
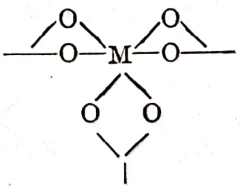
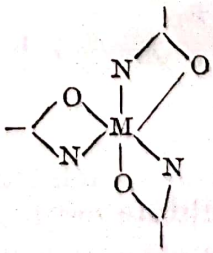
Pentru definirea grupelor electronodonoare, de la atomul central, în acest sistem de nomenclatură se folosește termenul de *„ligand chelatic"*, iar ciclurile formate drept rezultat al acestei uniri se denumesc noduri chelatice [351, 352], sau cicluri chelatice [353].

În tabela 41 se prezintă cîteva tipuri mai cunoscute de *noduri chelatice*.

Pe de altă parte, știind că acești compuși fac parte din clasa mare a combinațiilor complexe — definite [353 — 359] ca structuri conținînd central un atom înconjurat de ioni sau molecule denumite liganzi, ei se mai denumesc *combinații macromoleculare intracomplexe*. Numeroși compuși anorganici cu formule empirice simple, în stare solidă, prezintă de fapt structură macromoleculară tocmai datorită coordinării. Pot fi citate nume-

Tabela 41

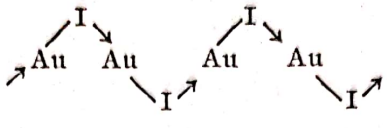
Cîteva tipuri de noduri (cicluri) chelatice [360]

Capacitatea de coordinare a metalului	Denumirea chelatului	Reprezentarea schematică a chelatului*	Exprimarea schematică prescurtată a chelatului
4	bis-dioxa-chelat		2(O, O)—M
4	bis-aza-oxa-chelat		2(N, O)—M
4	bis-diaza-chelat		2(N, N)—M
4	bis-ditia-chelat		2(S, S)—M
4	bis-aza-tia-chelat		2(N, S)—M
6	bis-tri-aza-chelat		2(N, N, N)—M
6	tris-dioxa-chelat		3(O, O)—M
6	tris-aza-oxa-chelat		3(N, O)—M

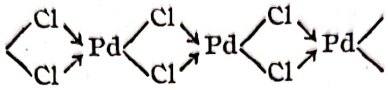
* În anumite cazuri concrete exprimarea schematică mai poate fi încă simplificată prin notarea atomilor de N, O, S, prin puncte.

Scanned with OKEN Scanner

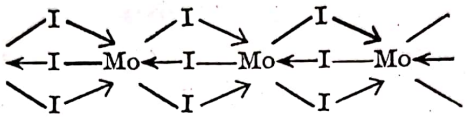
roase exemple, printre care: iodura de aur (*I*), clorura de paladiu (*II*), iodura de molibden (*III*) [361]:



(*I*)



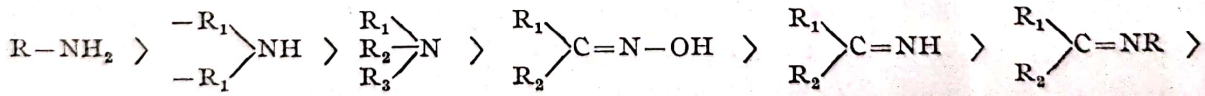
(*II*)

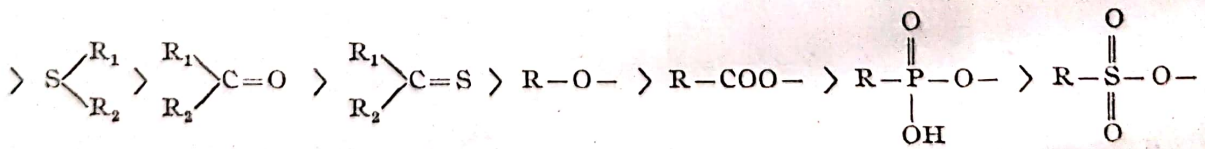


(*III*)

În aceste structuri fiecare dintre ionii de halogen sînt consideraţi ca fiind legaţi odată covalent la metal şi la următorul atom coordinativ-covalent (legăturile reprezentate prin săgeată). Lanţurile astfel formate sînt comparabile cu ale polimerilor organici liniari, dar proprietăţile structurilor ce le conţin diferă esenţial de ale acestora.

Combinaţiile capabile să genereze complecşi chelaţi conţin grupe puternic polarizate — *electronodonoare* şi *electronoacceptoare*. Adesea ele intră în constituţia unui lanţ de conjugare care asigură deplasarea electronilor neîmperecheaţi în direcţia atomului sau grupei mai electronegative. Ele se numesc, aşa cum s-a arătat deja, *liganzi chelatici* sau *grupe chelatofore* [362]. În funcţie de capacitatea de a forma combinaţii complexe macromoleculare, o serie de substanţe conţinînd grupări chelatofore se pot dispune în ordinea:

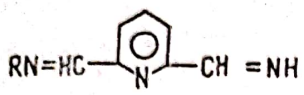




Aceste grupări în prezenţa ionilor electrofili, sau atomilor generează cicluri chelatice a căror stabilitate creşte, dacă sînt dispuse într-un lanţ conjugat.

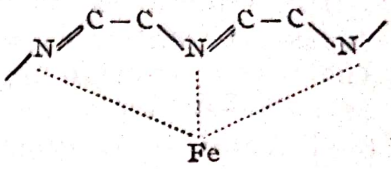
În unele cazuri gruparea chelatoforă poate conţine mai mult de 2 atomi de carbon capabili să formeze cicluri chelatofore cu atomi metalici. Atunci cînd conţine 3 asemenea atomi de carbon, ligandul chelatic se numeşte

tridentat, tetradentat dacă se caracterizează prin 4 atomi de carbon capabili de complexare, etc. Astfel un *chelatofor tridentat* este:



molecula ce conține grupa chelatoforă

gruparea chelatoforă tridentată sau ligandul chelatofor

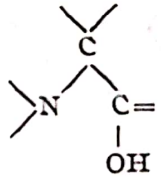
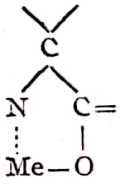
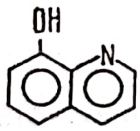
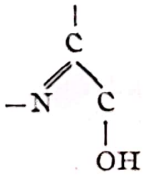
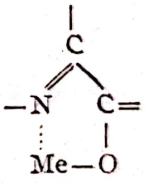
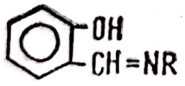
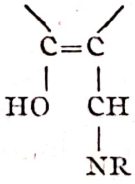
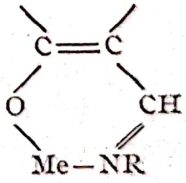


ciclul chelatic corespunzător

În tabela 42 se urmăresc încă cîteva tipuri de grupe chelatofore și ciclurile chelatice corespunzătoare, generate în prezența atomilor metalici.

Tabela 42

Tipuri de grupe chelatofore și cicluri chelatice [362]

Molecula inițială	Grupa chelatoforă	Ciclul chelatic
NH_2-CH_2-COOH		
		
		

Stabilitatea termică și chimică a ciclului chelatic este determinată de o serie de factori: structura și natura chimică a grupei chelatofore, tensiunea ciclurilor, numărul acestora revenind ionului sau atomului dat, structura electronică a ionului sau atomului complexant.

În funcție de structura grupei chelatofore rezultă polimeri chelați conținînd 4—8 atomi în ciclu și uneori chiar mai mult. Cele mai stabile s-au dovedit ciclurile de 5 și 6 termeni. De obicei asemenea cicluri se pot forma prin

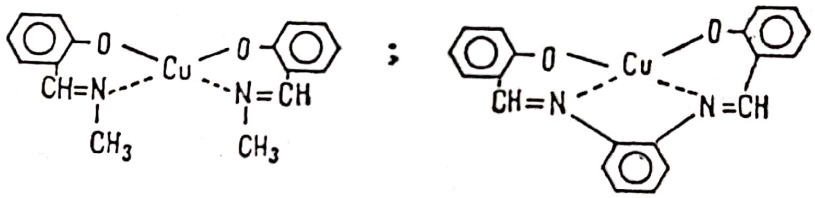
Scanned with OKEN Scanner

reacţia ionilor metalici cu substanţe ca etilendiamină, dietilentriamina cu *o*-oxiacizi de tipul acidului salicilic şi derivaţilor săi, cu β dicetone (acetilacetonă), benzoilacetonă), 8-oxichinolină, 1-oxiantrachinonă, etc.

Din punctul de vedere al teoriei lui Bayer ciclurile cel mai puţin tensionate sînt cele de 5 termeni. Totuşi atunci cînd în structura nodului chelatic se cuprind legături simple şi duble în succesiune, cel mai stabil se manifestă ciclul cu 6 termeni întrucît favorizează exercitarea completă a efectului de conjugare.

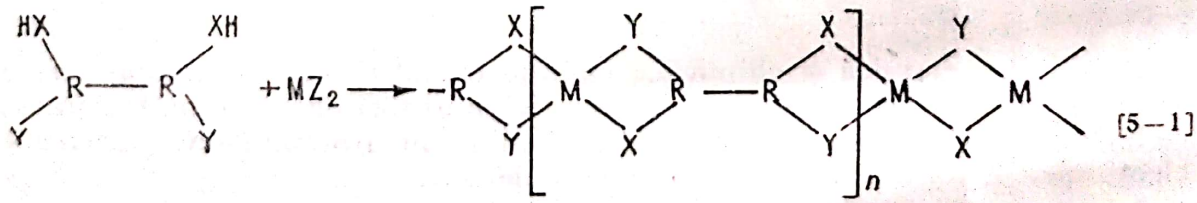
Scăderea energiei interne este cu atît mai importantă prin formarea structurilor ciclice cu cît apare un număr mai mare de noduri prin reacţia chelatoforului cu ionul sau atomul metalic. Această concepţie este confirmată şi de datele lui M. Calvin şi H. R. Bailes [364] care arată că moleculele combinaţiilor chelatice sînt cu atît mai stabile chimic şi termic cu cît atomul central participă la formarea mai multor noduri chelatice.

Astfel valoarea potenţialului de semiundă caracteristic unui produs cu trei cicluri chelatice este mult redusă comparativ cu a complexului analog format numai din două asemenea cicluri. Spre exemplu bazele Schiff obţinute din aldehida salicilică şi metilen — sau etilendiamină au valori ale acestui potenţial de ±0,002—0,75 eV respectiv:



5.1. TIPURI STRUCTURALE

Un prim tip de polimeri chelaţi rezultă prin formarea legăturilor donor-acceptoare între metal şi atomi, aparţinînd moleculelor caracterizate prin cel puţin două perechi de grupări donoare:

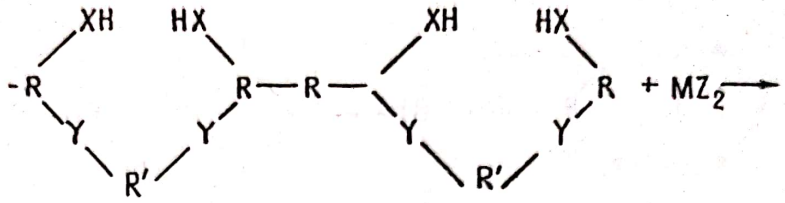


[5—1]

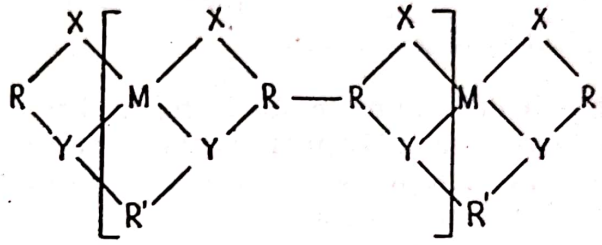
(I)

X, Y — grupe donoare;
M — metal

Un al doilea tip se formează prin introducerea metalului pe o catenă macromoleculară preformată, ale cărei unități structurale trebuie să conțină cel puțin două perechi de grupări electrono-donoare:

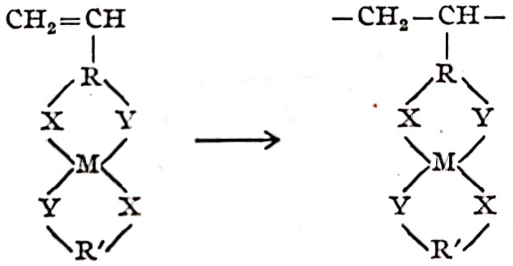


[5—2]



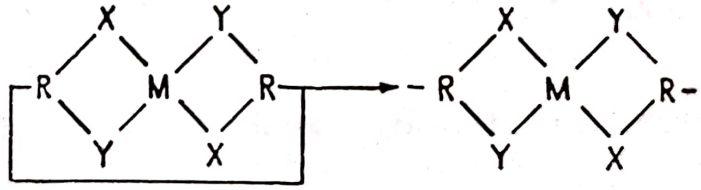
(*II*)

Al treilea tip de structuri provine prin polimerizarea monomerilor vinilici chelați:



(*III*)

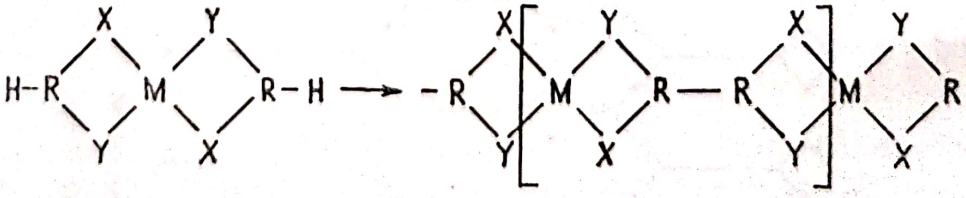
de același tip sînt și polimerii chelați formați prin polimerizarea combinațiilor coordinative ciclice:



[5—3]

(*III'*)

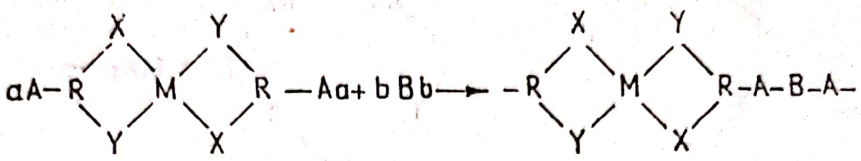
sau prin polirecombinarea monomerilor ce conțin grupări chelatice și grupele reactive necesare procesului:



[5—4]

(*III''*)

și în fine al patrulea tip rezultînd prin policondensarea monomerilor conținînd grupări chelatice:

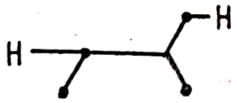


[5–5]

(*IV*)

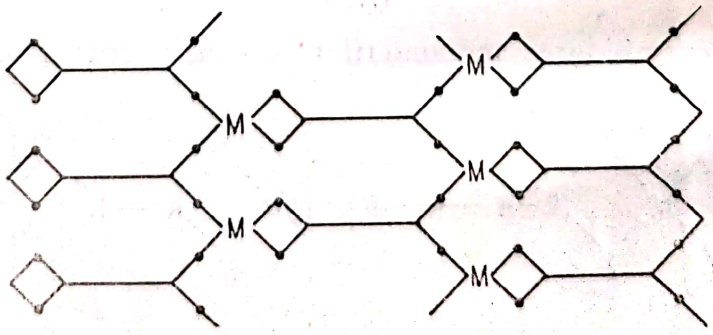
Reacția de policoordinare ce stă la baza obținerii primului tip structural prezentat poate realiza înlănțuiri spațiale diferite — liniare, reticulare sau tridimensionale în funcție de natura ligandului chelatic și structura electronică a metalului complexant.

Dacă atomul metalic central este tetracoordinat, iar ligandul bidentat de forma:

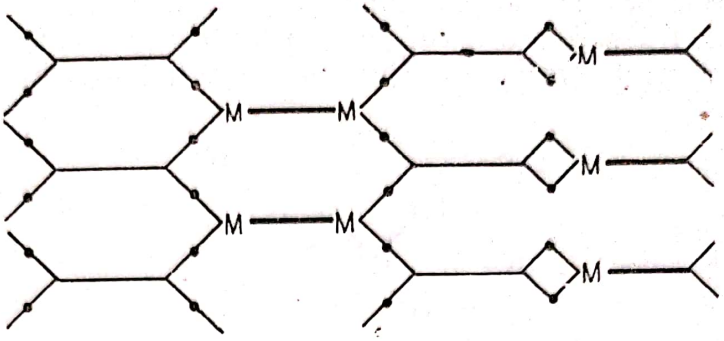


rezultă un polichelat liniar, cu structura:

Dar același polichelat poate apare și în alte variante spațiale:



Atunci cînd nodurile chelatice prezintă o structură neplanară structura polimerului va fi tridimensională:



——— vederea laterală a moleculelor de ligand.

În ultima reprezentare structurală fiecare nod chelat constituie începutul unui nou strat reticulat de polimer.

Există pînă în prezent puține date experimentale cu privire la structura polimerilor chelați. Cele existente [364] arată că formele preferențiale sînt cele bi- și tridimensionale fără să le excludă pe cele liniare care se manifestă însă cantitativ în mai mică măsură.

Totuși V. V. Korșak și colab. au reușit [73, 97, 366] să sintetizeze un polimer polichelat cu structură liniară, solubil, posedînd masă moleculară ridicată.

Se consideră în genere că forma structurală a polimerului depinde hotărîtor de natura metalului care participă la obținerea compusului de coordinație și anume cu cît raza sa ionică cu care participă la complexare, este mai mică, cu atît este mai redusă probabilitatea obținerii structurilor tridimensionale [351].

În genere capacitatea elementelor de a forma polimeri de coordinație trebuie discutată în strînsă legătură cu proprietatea lor de a genera combinații complexe.

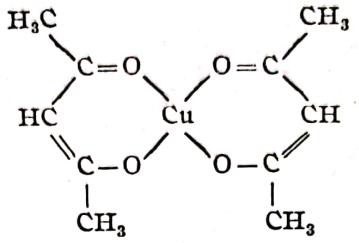
Pînă în prezent nu s-a dovedit însă și obligativitatea ca toate combinațiile complexe să genereze și polimeri de coordinație. Se speră, că treptat numărul combinațiilor participînd la formarea acestui tip de polimeri să se lărgească asigurîndu-se astfel apariția unei noi varietăți de macromolecule polichelate, cu noi proprietăți și aplicații.

5.1.1. Polimeri bis-chelați

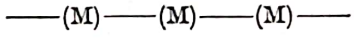
Eforturi deosebite s-au îndreptat spre selectarea condițiilor experimentale care asigură formarea legăturilor chelatice chiar pe lanțul principal al polimerului de coordinație.

Dificultatea principală este așa-numitul *„efect de chelare"* care constă în faptul că stabilitatea monomerilor de coordinație implicînd chelarea este mult mai pronunțată comparativ cu a acelorași compuși nechelați [366].

Pentru exemplificare să ne referim la un compus chelat în care grupul electronodonor se fixează la centrul de coordinație prin cel puțin doi atomi, cum este cazul cuprului bivalent (Cu^{II}) în acetilacetonatul corespunzător:

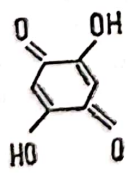


Produsul rezultat, este mai stabil decît cel nechelat deoarece conține mai mult decît o singură legătură ce trebuie distrusă pentru ca ligandul să poată fi îndepărtat din vecinătatea centrului de coordinație. Pornind de la acest efect s-a utilizat o gamă largă de liganzi, fără a se obține fixarea lor prin ambele capete la același centru de coordinație. Experimentînd totuși cu raporturi 1 : 1 și folosind ioni metalici drept *agenți de bischelatizare* se obțin lanțuri macromoleculare [361]:

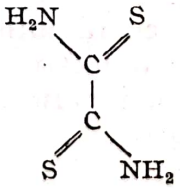


5.1.1.1. Polimeri bis-chelați cu grupe simple bis-chelatizante

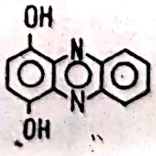
Cei mai simpli agenți de chelare sînt anionii derivînd de la compuși de forma:



2,5 dihidroxi-p-benzochinonă



ditiooxamidă

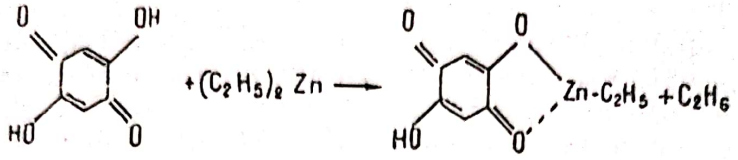


1,4 hidroxifenazină

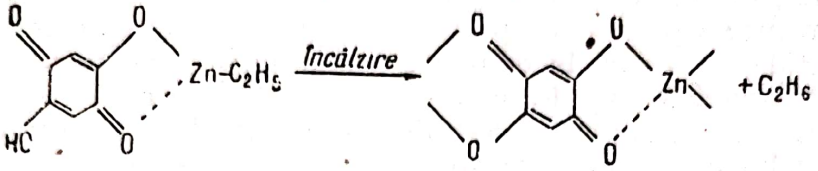
Grupe donoare de acest tip unite prin două extremități de chelare formează lanțuri cu rigiditate pronunțată.

Punînd la punct diferite tehnici de lucru B. P. B l o c k [362] sintetizează polimeri cu Zn^{II} și Cu^{II}, reprezentînd pulberi insolubile, infuzibile,

cu capacitate de plastifiere extrem de redusă. Reacția de obținere cuprinde două etape principale:

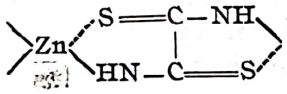


[5—6]



[5—7]

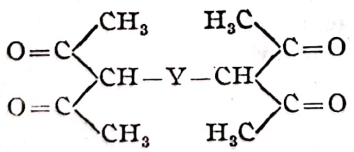
Primul stadiu al reacției se desfășoară la 0°C, la temperatura camerei rezultînd un dimer. Ridicarea temperaturii pînă la 147° conduce la obținerea unui *polichelat* cu gradul de polimerizare 27. Din ditiooxamidă prin *policondensare interfacială* rezultă *polibischelați* cu grade de polimerizare sub 20:



5.1.1.2. Polimeri bis-chelați cu grupe complexe bis-chelatizante

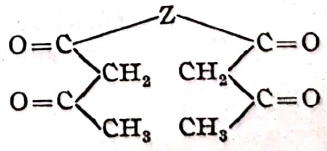
Mai interesantă este sinteza bispolichelaților în care nodurile chelatice nu sînt rigid legate între ele. S-au folosit în acest scop în principal 3-dicetonele și bis-diacetonații.

Există două modalități prin care β-dicetonele se pot reuni pentru a genera grupări *bis-chelatizante*: prin intermediul grupelor metilice (I) sau prin grupele finale ale cetonelor (II). Ambele tipuri de legături au fost detaliat cercetate:



(*I*)

;



(*II*)

Pentru prepararea acestor polimeri s-au folosit două metode principial diferite. Prima constă în reacția dintre o bis-cetonă cu un compus conținînd metalul ce va juca rolul centrului de coordinație, iar cea de a doua decurge prin interacțiunea grupelor finale, aparținînd β-dicetonaților. Literatura de specialitate conține mai multe rezultate referitoare la prima cale.

Drept metode practice se indică precipitarea din soluţie, reacţii în stare topită sau policondensare interfacială. Polichelaţii obţinuţi prin oricare dintre metodele menţionate se caracterizează prin grade de polimerizare reduse (sub 20).

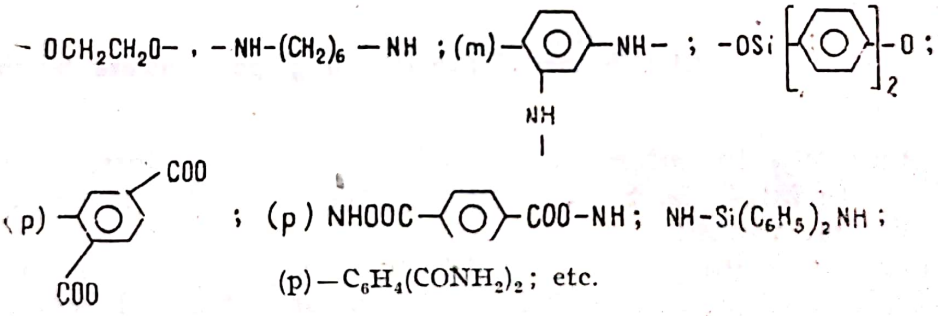
Atunci cînd grupările Y sau Z au dimensiuni mici (CH_3) sau sînt rigide (fenilen) compuşii obţinuţi se aseamănă tipului deja discutat. Dacă legarea nodurilor chelatice are loc prin intermediul unor fragmente flexibile, spre exemplu de tip polimetilenic, materialele obţinute prezintă proprietăţi îmbunătăţite, fiind apte pentru obţinerea fibrelor.

În majoritatea cazurilor drept centre de coordinare s-au folosit Be, Cu, Co, Zn, metale tetra- sau bicovalente, capabile să prevină reticularea şi să favorizeze în principal apariţia macromoleculelor liniare.

O realizare importantă în acest domeniu este descoperirea că derivaţii de beriliu ai bis-dicetonelor corespunzînd tipului (II), în care Z reprezintă lanţuri metilenice formate din 4—12 unităţi $-CH_2-$, se transformă prin încălzire la presiune redusă în monomeri sau dimeri volatili, care prin polimerizare ulterioară conduc la produse macromoleculare ale căror proprietăţi de solubilitate şi flexibilitate îi caracterizează ca structuri liniare [361].

Sinteza compuşilor de tipul $Be[CH_3CCOCXCOCH_3]_2$ în care X este o grupă reactivă de tip $-OH$ sau $-NH_2$, a deschis calea obţinerii unei întregi clase de copolimeri pe baza chelaţilor preformaţi ai bis-β-dicetonelor.

Lucrînd în soluţie sau topitură cu molecule organice bifuncţionale se pot obţine derivaţi de bis-β-dicetonă de tip (*I*) în care Y poate fi [368, 369]:



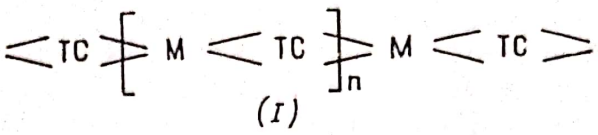
alături de alte grupări cuprinse în tabela 43.

Tabela 43

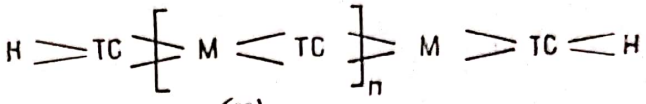
Tipuri de bis β cetone [368]
(corespunzătoare structurii I)

Y	R	R'		Y	R	R'
1 —	CH_3	CH_3	7	$CH(C_6H_5)$	CH_3	CH_3
2 —	CH_3	C_6H_5	8	$CH(C_6H_5)$	CH_3	C_6H_5
3 —	C_6H_5	C_6H_5	9	$(CH_2)_2$	CH_3	CH_3
4 CH_2	CH_3	CH_3	10	$CH_2-C_6H_4-CH_2$	CH_3	CH_3
5 CH_2	CH_3	C_6H_5	11	S	CH_3	CH_3
6 CH_2	C_6H_5	C_6H_5				

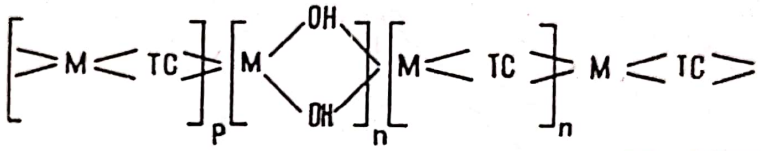
Pe baza datelor analizei elementare J. C. Bailar [369] propune trei tipuri de structuri pentru acești polimeri:



(I)



(II)



TC = tetracetonă

Cercetînd rezistența termică a polichelaților s-a constatat că stabilitatea cea mai redusă caracterizează compușii cuprului cu cetona 11, care se descompune la 125 °C. Polimerii beriliului, nichelului și cuprului cu cetonele 4,5, ai diberiliului cu cetonele 2,7 și 8 se descompun în intervalul 100—200 °C. Restul se prezintă ca pulberi insolubile și infuzibile ce se descompun peste 250 °C. În funcție de ionul metalic specific, polimerii se pot dispune în următoarea ordine a termostabilităților:

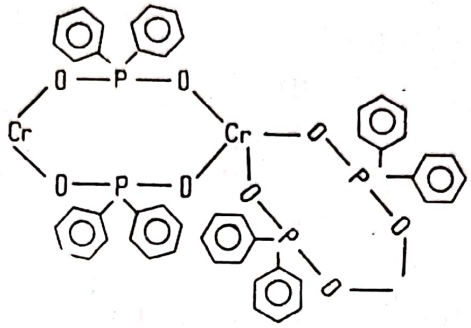
$$Be > Cu > Ni > Zn > Co$$

Acești polimeri sînt sub aspectul proprietăților fizice analogi compușilor macromoleculari organici. Unii au la temperatura camerei caracter sticlos, alții sînt filabili din topitură. Cei ce manifestă solubilitate în benzen prezintă mase moleculare de aproximativ 1 000 și sînt instabili la temperaturi depășind 200 °C.

Se fac eforturi pentru cunoașterea polichelaților pe bază de bis-hidroxichinoline [370], bis(aminoacizi), bis-tiopicolinamide [92], bis(acizidicarboxilici) [78, 371], bis(hidroxiacizi) [106], bishidroxialdehide [78], bisaminofenoli, bis(acid ditiocarbamic) [372], bis(tiosemicarbazone), bis(cetoimide), bis(dioxime) [373], bis(acizi ditiocarboxilici) sau poli(hidroxifeniltriazine), precum și a altor compuși conținînd funcțiuni mixte aminoacide și β-dicetonice sau aminoacide alături de cele hidroxiazo [374].

Produsele se prezintă aproape în toate cazurile ca pulberi insolubile și infuzibile cu grade de polimerizare depășind 70. Drept centre de coordinare servesc mai ales metale cu număr de coordinație 4: Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} sau Zn^{II} și alte elemente care favorizează procese de reticulare (spre exemplu aluminiul). Pentru a putea utiliza totuși elemente hexacoordinate și a evita în același timp pericolul reticulării, două din cele 6 poziții ale atomului central se blochează în așa fel ca să nu poată lua parte la formarea lanțului macromolecular. Masele moleculare ale polimerilor astfel obținuți sînt mici din cauza împiedecărilor sterice.

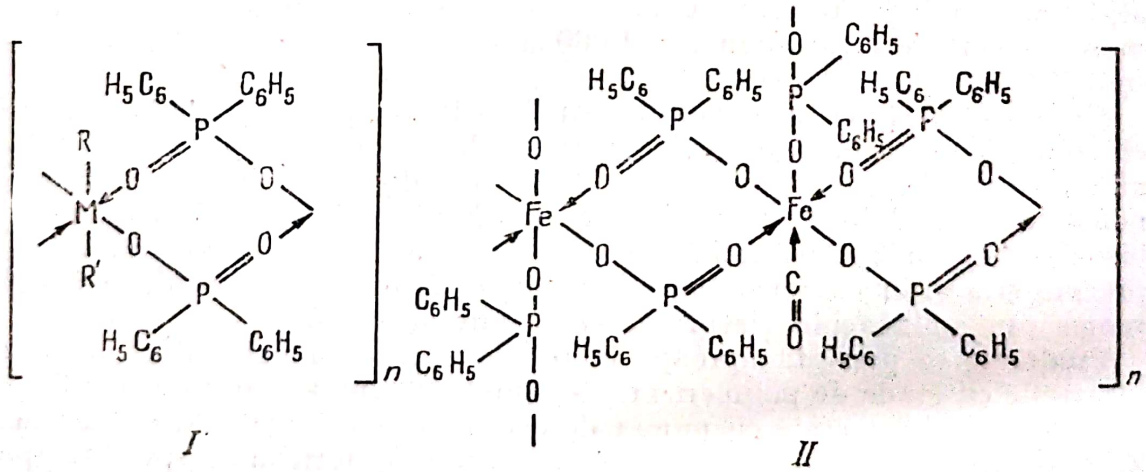
Vom reţine doar cîteva exemple. Astfel B. P. Block şi colab. [376, 377] au dezvoltat structuri conţinînd legături de tip Cr—O—P pe calea eliminării termice a acetilacetonei din reacţia *acetilacetonatului de crom* cu *acidul difenilfosfinic:* $(C_6H_5)_2P(O)OH$. Rezultă pe de o parte materiale solubile în diferiţi solvenţi organici — etanol, benzen, cloroform şi un rezidiu insolubil. Masa moleculară a fracţiunilor solubile variază între 1 940 şi 10 870. Structura acestor polimeri într-o formă simplificată poate fi reprezentată astfel:



(chelat acetilacetonă)

Deşi acest compus se caracterizează ca un polimer de coordinaţie cu catene de bază complet anorganice; el conţine totuşi 60% C şi 5% H conţinut propriu unui compus organic.

Recent V. V. Korşak şi colab. utilizează drept grupe chelatizante tot pe cele provenind de la acidul difenilfosfinic pe care le complexează cu metale de tranziţie provenind din compuşi de natura $Fe(CO)_5$, $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $Mn(CO)_{10}$, $Mn(CH_3COO)_2$. Cîteva tipuri structurale (I—IV) sînt redate mai jos [366]:

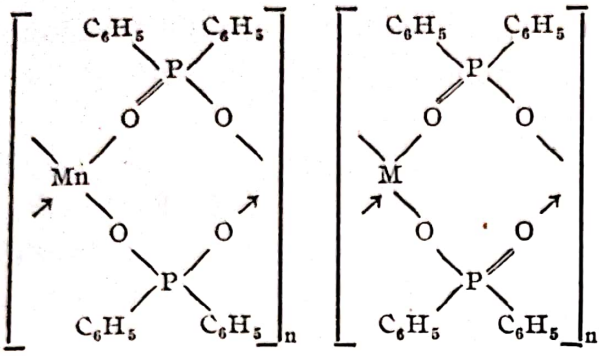


I *II*

$M = Fe$; $R = R' = CO$;

$M = Cr$; $R = CO$; $R' = -O-P(C_6H_5)(C_6H_5)-O$

Structura unor asemenea polimeri de coordinație rezultă din figura 38.



(*III*) (*IV*)

M = W, Mo

Reacția de policoordinare a *acidului difenilfosfinic* cu carbonili metalici de tip $Mn_2(CO)_{10}$, $W(CO)_6$ și $Mn(CH_3COO)_2$ conduce la lanțuri macromoleculare cu schelet anorganic. Pentru acești polimeri este caracteristică structura liniară, iar pentru compusul obținut din $Fe(CO)_5$, cea tridimensională.

Polimerii liniari sînt solubili într-o serie de solvenți organici puternic polari de natura dimetilsulfooxidului hexametilfosfoamidelor, dimetilformamidei, piridinei, dimetilacetamidei etc.

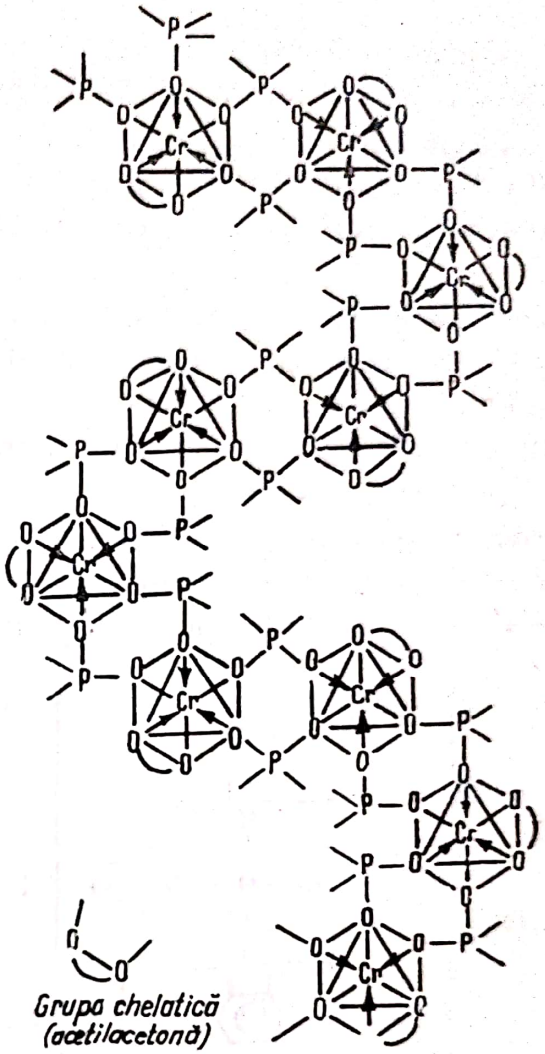
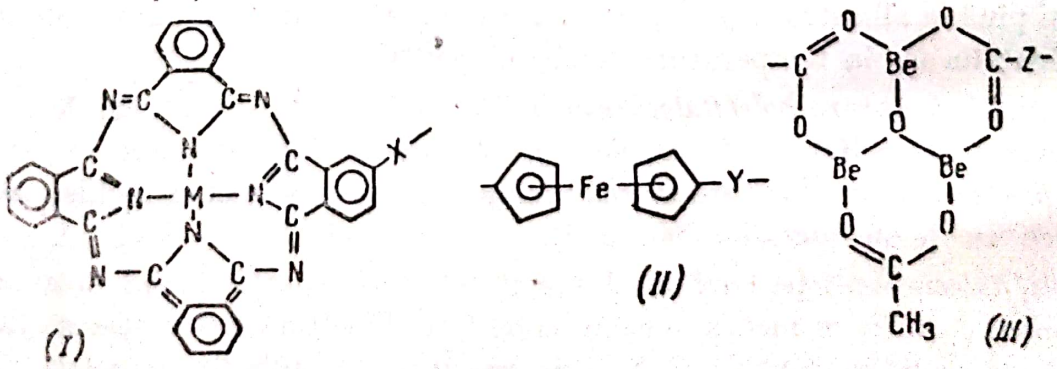


Fig. 38 Structura polimerilor de coordinație cu fosfor [49]

5.1.1.3. Polimeri bis-chelați cu grupări foarte stabile

S-a reușit sinteza polimerilor de coordinație pe calea policondensării utilizînd substanțe caracterizate prin deosebită stabilitate ca: ftalocianine (*I*), ferocene (*II*), sau acetat bazic de beriliu (*III*):



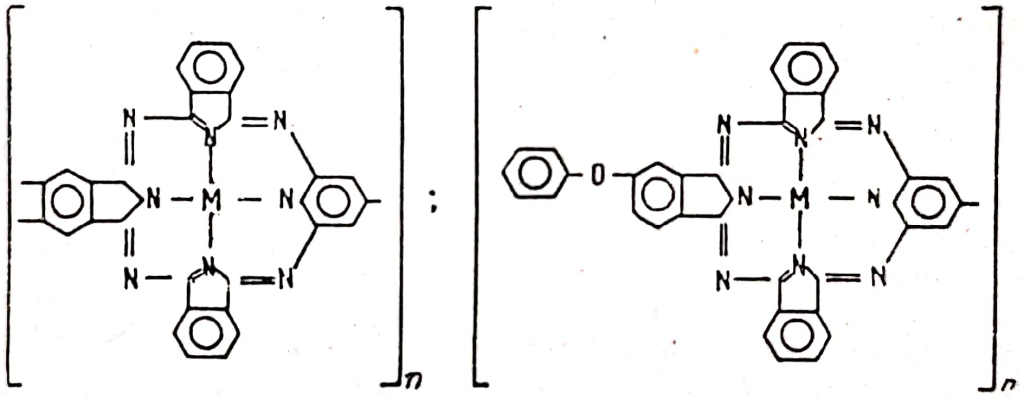
(*I*) (*II*) (*III*)

Unirea unor astfel de grupe cu centrele de coordinaţie se produce fie direct, fie prin intermediul altor grupări.

Plecînd de la ftalocianine simple coordinate cu ajutorul cuprului bivalent (Cu^{II}) aproape în toate cazurile se obţin compuşi cu grade de polimerizare reduse (2—10) caracterizaţi prin instabilitate termică.

Un deosebit interes teoretic şi practic prezintă sinteza *ftalocianinelor macromoleculare* [81, 96, 377—380]. Primele încercări au pornit de la 3,3′, 4,4′ tetraciandifenil şi ioni ai metalelor cu valenţă variabilă. Ulterior sinteza s-a realizat din acid piromelitic şi uree. Din cauza lipsei de solubilitate stabilirea structurii lor a fost mult îngreunată.

În 1958 C. S. Marvel şi colab. au preluat încercările de a obţine *poli(ftalocianine)* solubile plecînd de la acid piromelitic, anhidridă ftalică şi uree şi a obţinut un compus complicat cu structura (*I*) sau din esterul 3,3′, 4,4′ tetracarboxilfenilic al anhidridei ftalice cu ureea (*II*):



(*I*) (*II*)

Materialele obţinute, folosind cupru ca centru de coordinaţie şi reactanţi în raporturi echimoleculare, sînt liniare; ele se prezintă ca pulberi albastre-verzui pînă la albastru-negru, perfect stabile la încălzire, dar care se descompun lent în aer la temperaturi depăşind 350 °C.

Dezvoltînd sinteza *poli(ftalocianinelor)* C. S. Marvel şi M. M. Martin studiază reacţia 3,3′, 4,4′ *tetraciandifeniloxidului, ftalonitrilului şi clorurii de cupru* ce decurge în stare topită şi obţin pulberi albastru-închis, higroscopice cu luciu metalic [96, 378].

Poli(ftalocianine) pe bază de 3,3′,4,4′ *tetracarboxibenzofenonă* şi *anhidridă ftalică* cu diferite metale (cupru, cobalt şi nichel) au fost obţinute de V. V. Korşak şi colab. [81]. Se prezintă ca pulberi viu colorate, de

deosebită termostabilitate (pierderi importante de greutate se constată abia la temperaturi mai mari de 475 °C).

Alte *poli(ftalocianine de cupru)* stabile termic și la acțiuni oxidative, prezentînd proprietăți de semiconductori ($\sigma_{300^\circ K} = 10^{-7} - 10^{-8}$ ohm^{-1}. cm^{-1}), la energii de activare de 7,9 kcal/mol, s-au sintetizat din acid piromelitic și anhidridă ftalică [379, 380].

Un alt derivat, utilizat în ultimul timp din ce în ce mai mult la sinteza polimerilor de coordinație este *ferocenul.*

Ferocenul sau *fericiclopentadienilul* a fost sintetizat pentru prima dată în anul 1951 de către T. F. Kealy și P. L. Pauson. Prezintă structură de antiprismă pentagonală (fig. 39) atomul de fier fiind dispus central în moleculă. Legăturile sale C—H sînt identice [382].

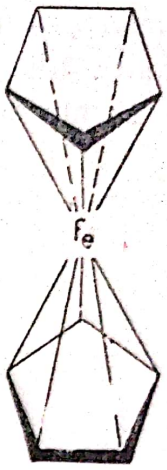
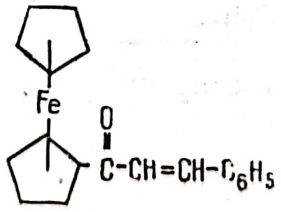


Fig. 39 Molecula de ferocen [49]

Ferocenul este stabil în aer, se topește fără descompunere la 173—174 °C. Se dizolvă în majoritatea solvenților organici, nu se descompune prin încălzire cu acid clorhidric sau alcalii pînă la 170 °C.

Ferocenul este apt pentru reacții de substituție electrofilă și homolitică. Capacitatea sa de a forma polimeri a fost observată pentru prima dată de P. L. Pauson [383], iar primele sinteze de compuși macromoleculari pe această bază aparțin lui F. S. Arimoto și A. C. Haven [384].

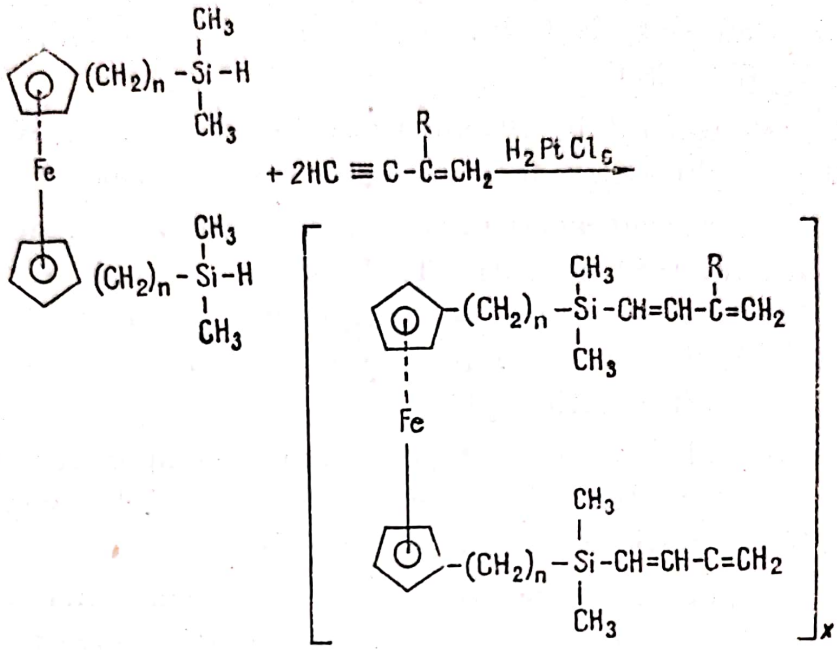
Una dintre metodele larg utilizate în acest scop este polimerizarea monomerilor nesaturați conținînd scheletul ferocenic. Astfel L. E. Colleman și M. D. Rausch obțin derivați nesaturați de ferocen pe care ulterior îi supun proceselor de polimerizare și copolimerizare [385, 386]:



G. Greber și L. Hollensleben [387] sintetizează derivați de ferocen dublu nesaturați și găsesc condițiile polimerizării lor. În acest scop autorii utilizează drept substanțe de plecare 11′ bis(dimetilhidrosilil)ferocenul și 11′ bis(dimetilhidrosililmetil)ferocenul, capabile să adiționeze la tripla legătură acetilenică în prezența acidului cloroplatinic drept catalizator, transformîndu-se în derivați dienici utilizați ulterior fie în scopul

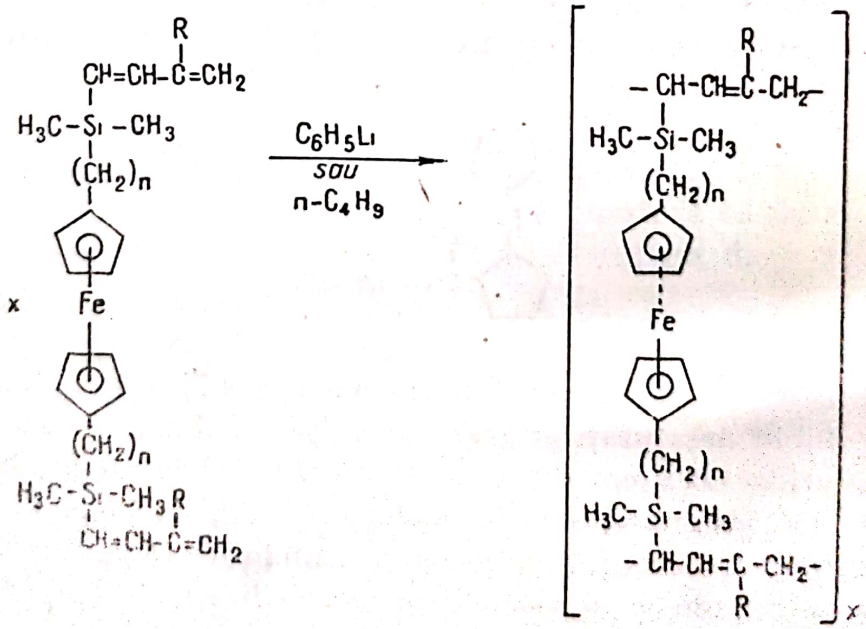
homo şi copolimerizării, sau a sintezelor Diels-Alder conduse în prezenţa filodienelor.

Prima etapă este sinteza monomerului dienic:



[5—8]

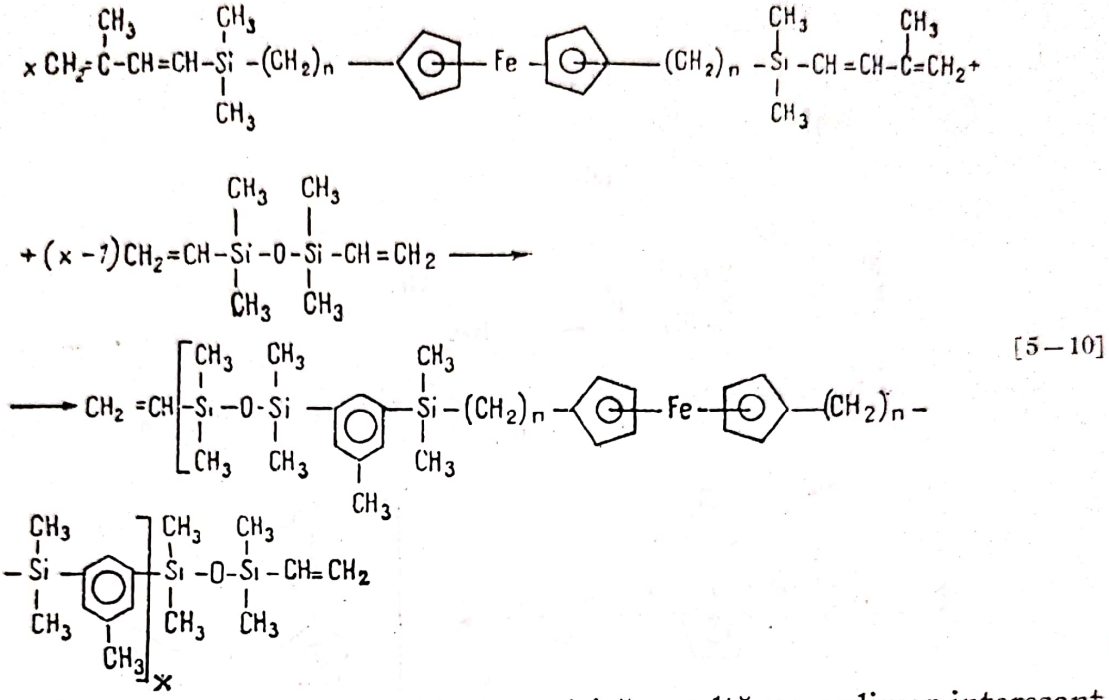
Aceşti monomeri polimerizează anionic în prezenţa derivaţilor litiu-organici:



[5—9]

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte derivații silicoorganici conținînd ferocenul reacționează cu bis-dienofile după sinteza D i e l s - A l d e r. Utilizînd ca dienofilă tot o combinație silicoorganică se poate scrie:



[5—10]

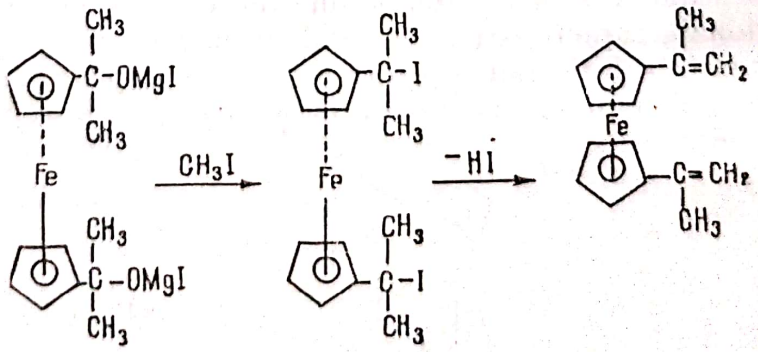
Utilizînd drept dienofilă anhidrida maleică rezultă un polimer interesant, capabil să reacționeze cu aminele generînd poliimide utilizate cu succes la rigidizarea rășinilor epoxidice.

Recent, V. V. K o r ș a k atrage atenția asupra unei noi modalități de obținere a polimerilor de ferocen, bazată pe capacitatea derivaților dialchilenici de a homopolimeriza [388].

În acest scop autorii prepară mai întîi monomerul, în condițiile sintezei G r i g n a r d (ecuația [5—11]).

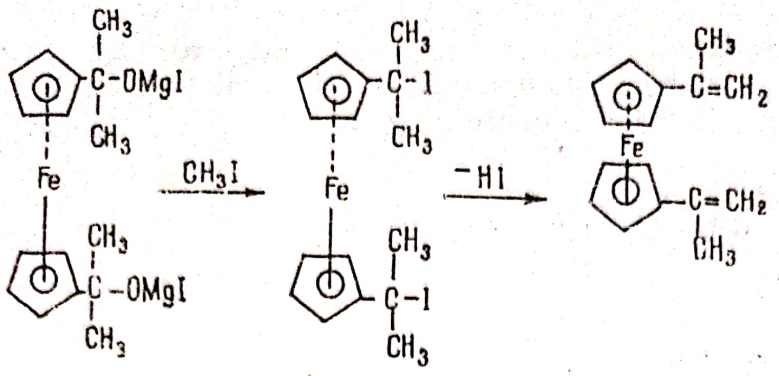
Polimerizarea compusului nesaturat se produce ionic și anume cationic, utilizînd $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ drept catalizator (ec. [5—12]).

Polimerii astfel obținuți se caracterizează funcție de compoziția lor elementară prin mase moleculare cuprinse între 6 900 și 250 000 și prezintă termostabilitate ridicată.

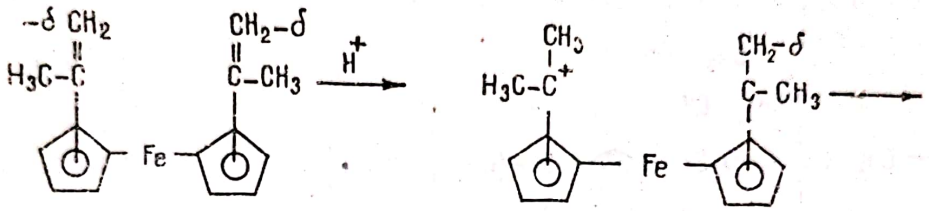


[5—11]

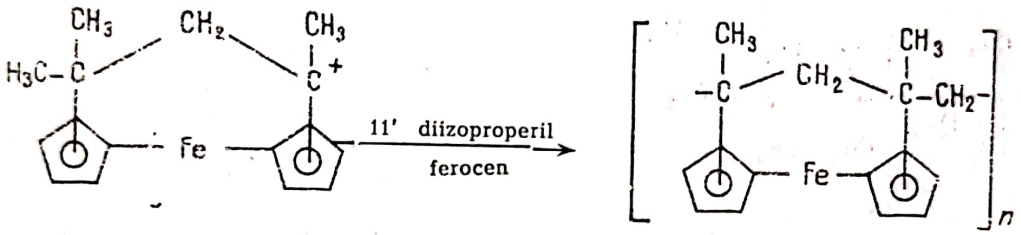
Scanned with OKEN Scanner



[5—11]

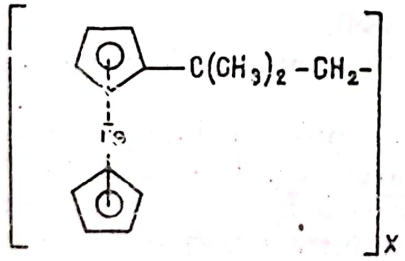


[5—12]



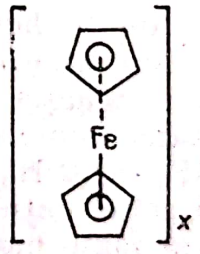
Polimerizarea acestor monomeri poate fi realizată și pe cale anionică în prezența $LiAlH_4$ drept catalizator, dar cantitatea de polimer formată este redusă.

Poliferoceni s-au sintetizat și folosind reacția de polirecombinare rezultînd compuși de forma [49]:



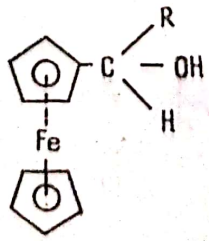
poli(izobutilferocen)

sau



poliferocenilen

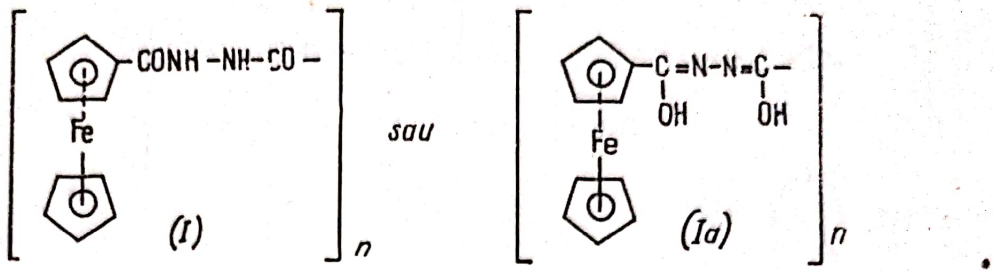
O altă reacție stînd la baza sintezei polimerilor de ferocen este condensarea grupelor funcționale caracteristice. Plecînd de la *ferocencarbinoli* și conducînd condensarea în soluție sau topitură se obțin compuși macromoleculari prin eliminarea hidroxililor. Asemenea monomeri pot fi reprezentați sub forma [388, 389]:



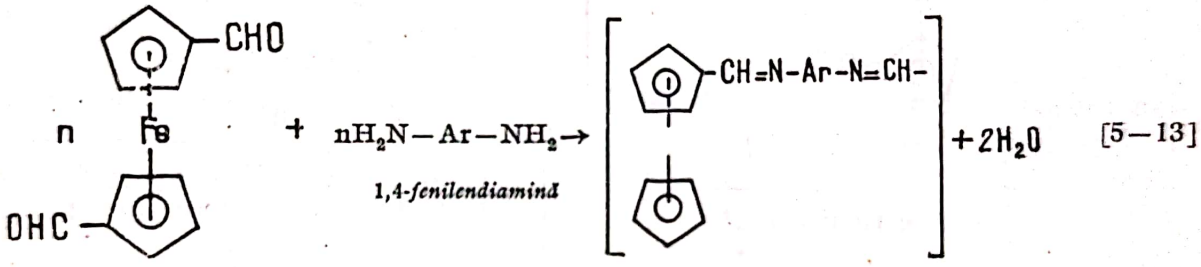
R=H, CH_3, C_6H_5.

Scanned with OKEN Scanner

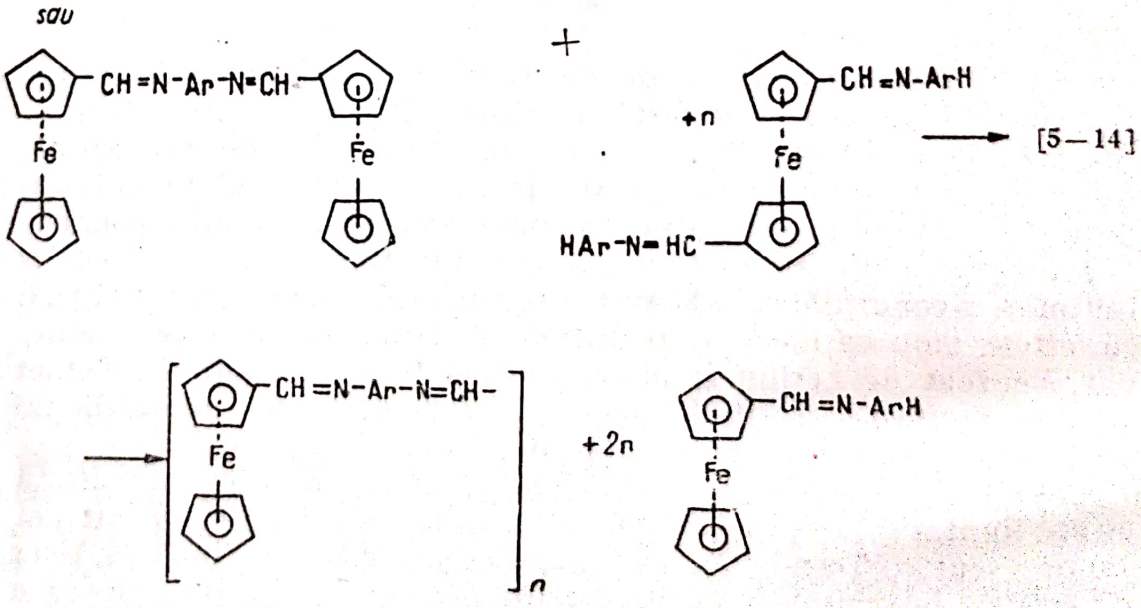
Ulterior, utilizînd acelaşi principiu A. H. Fraser şi F. T. Wallenberger sintetizează *carboxihidrazide* de tip I şi I*a* [391—392]:



Recent E. W. Neuse şi colab. obţin, plecînd de la derivaţi de ferocen dotaţi cu grupe funcţionale reactive, *poliazometine* şi *polihidrazide de ferocen* [394, 395]:

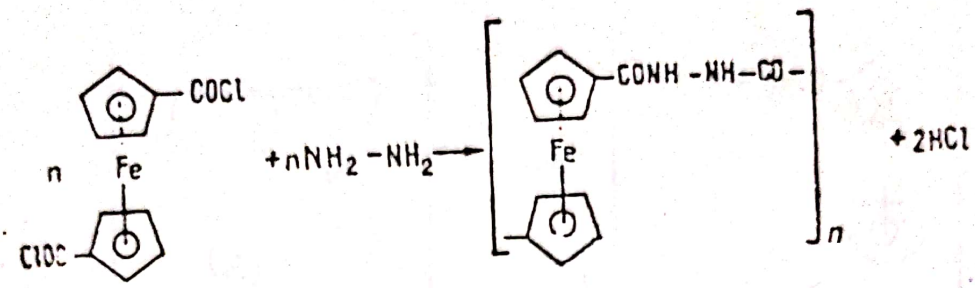


sau



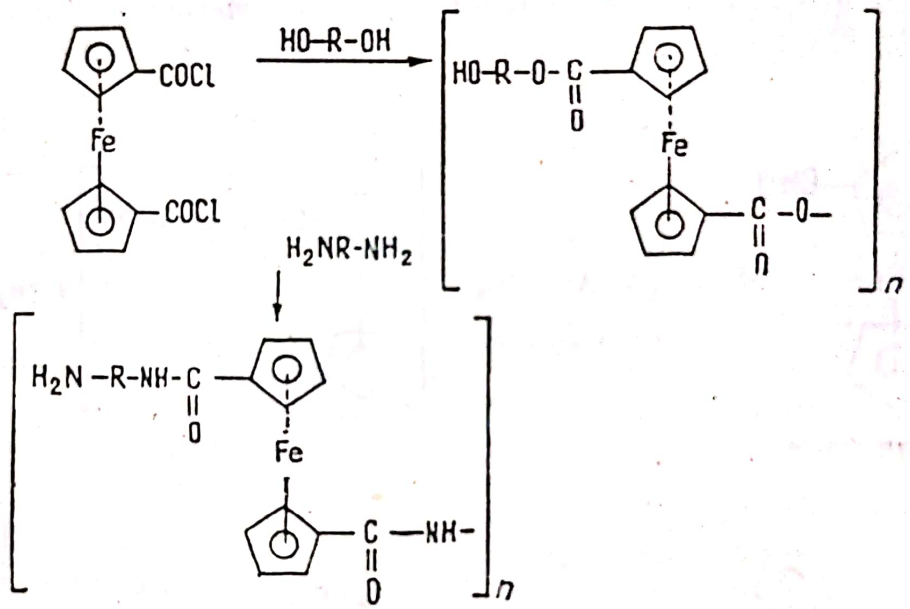
Scanned with OKEN Scanner

Polimerii astfel obținuți au atins mase moleculare de 2 000—3 000. Sinteza polihidrazidelor de ferocen s-a condus stoiechiometric între 11'(diclorcarbonil)ferocen și hidrazină, în soluție la 3—5 °C.



[5—15]

Notăm în sfîrșit un model de obținere a poliesterilor și poliamidelor plecînd de la 11'(diclordicarbonilferocen) [395]:



[5—16]

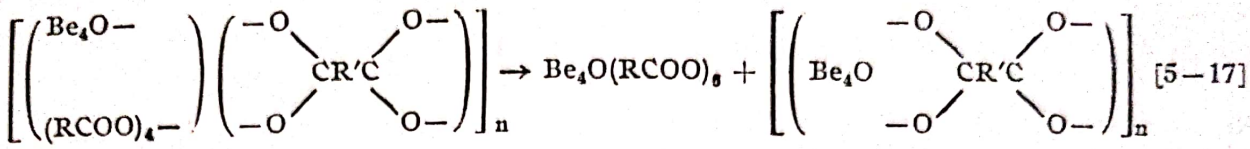
Carboxilații bazici de beriliu de tipul $Be_4(ORCOO)_6$, aparținînd clasei metalelor bivalente manifestă termostabilitate relativ ridicată. Primele încercări de a obține polimeri de coordinație pe bază de carboxilați (succinat bazic de beriliu) au dus la substanțe cu mase moleculare coborîte, corespunzătoare prin proprietățile lor unor structuri tridimensionale.

În scopul obținerii unor macromolecule termostabile s-a cercetat posibilitatea și condițiile de înlocuire a resturilor bibazice din derivații de beriliu cu altele monocarboxilice, realizîndu-se astfel reacții între acetat, propionat, benzoat de beriliu și dicloranhidridele acizilor adipic, betaetiladipic, sebacic, izoftalic, tereftalic, etc. care prin încălzire conduc la pulberi cu grade de polimerizare reduse (4—6).

Polimerii conținînd resturi acide exclusiv alifatice manifestă elasticitate limitată, iar prin plastifiere cu mici cantități de solvent pot fi trași în fire scurte. Termic, ei rezistă fără descompunere pînă la temperatura de 400 °C; în schimb în aceste condiții se produce disproporționarea macro-

Scanned with OKEN Scanner

moleculelor liniare trecînd în structuri tridimensionale. Această reacție decurge chiar la temperatura camerei:



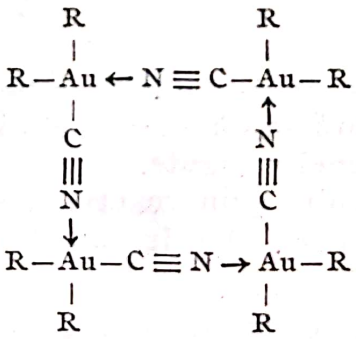
[5—17]

Polimerii pe bază de acizi aromatici sînt în oarecare măsură mai stabili la reacții de disproporționare. Totuși la 340 °C această reacție decurge relativ ușor.

Policoordinarea în stare topită a *propionatului bazic de beriliu* cu acizii sebacic, adipic, tereftalic generează polimeri tridimensionali insolubili.

5.1.2. Compuși chelați formați din cicluri mici

Unii compuși manifestă în mod surprinzător capacitatea de a forma preferențial cicluri mici în defavoarea lanțurilor liniare. O asemenea comportare este caracteristică compușilor de forma $(C_3H_7)_2AuCN$, capabili să închidă cicluri tetramere [396, 397]:



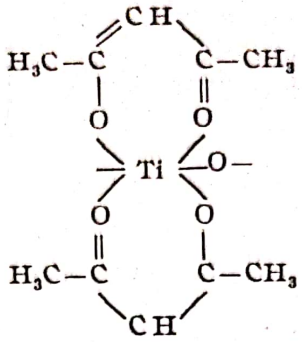
5.1.3. Polimeri simplu legați (puntați)

Formarea ciclurilor este asigurată de tipuri caracteristice de grupări și legături care prin distribuții electronice specifice imprimă tensionări structurii pe care o generează, favorizînd formarea ciclurilor. Este cazul mai ales al cianurilor, și ftalocianinelor.

Alteori apare însă posibilitatea formării structurilor polimere simplu puntate ca în cazul monomerilor chelați de titan: $Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$

Scanned with OKEN Scanner

sau $Ti[(CH_3COCHCOCH_3)_2(OSi(CH_3)_2O)]$, ce conţin de obicei ca liganzi 8 *chinoline* sau *dibenzoilmetan:*

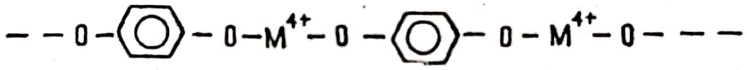


De asemenea compuşi similari pe bază de aluminiu:

$[Al(CH_3COCHCOOC_2H_5O]_n$ şi $[Al(CH_3COCHCOCH_3)(OSi(CH_3)_2O)]_n$.

Asemenea structuri pot fi liniare sau tridimensionale, după cum aluminiul se manifestă ca metal tetra- sau hexacoordinat.

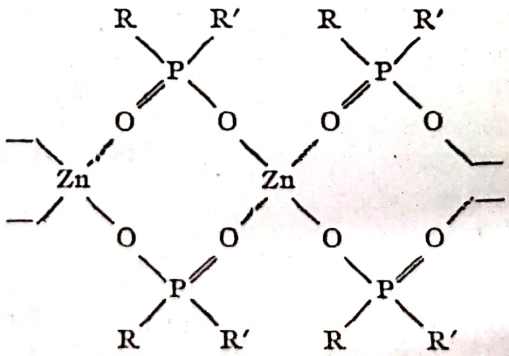
Drept punţi neutre de legătură între ionii metalici au fost propuse resturi de dioxan sau pirazină, obţinîndu-se compuşi de forma:



5.1.4. Polimeri dublu puntaţi

S-au făcut încercări de sinteză a unor polimeri prezentînd punţi duble între ionii metalici, în măsură să elimine posibilităţile de formare a ciclurilor, sau de obţinere a catenelor rigide.

Un astfel de polimer rezultă prin reacţia acetatului de zinc cu acidul metilfosfinic: $[Zn(OP(CH_3)(C_6H_5)O_2]_n$ în care $R = CH_3$; $R' = C_6H_5$, structura corespunzînd formulei:

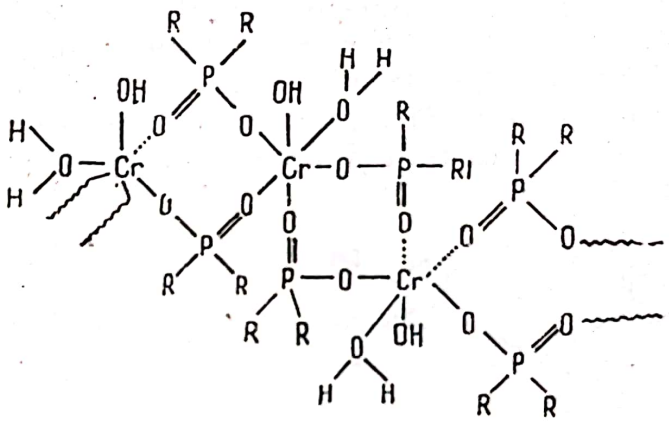


Interesanţi sînt compuşii de acest tip, caracteristici metalelor hexacoordinate, care prezentînd două poziţii terminale libere sînt înclinate spre forme steroizomere diferite.

Scanned with OKEN Scanner

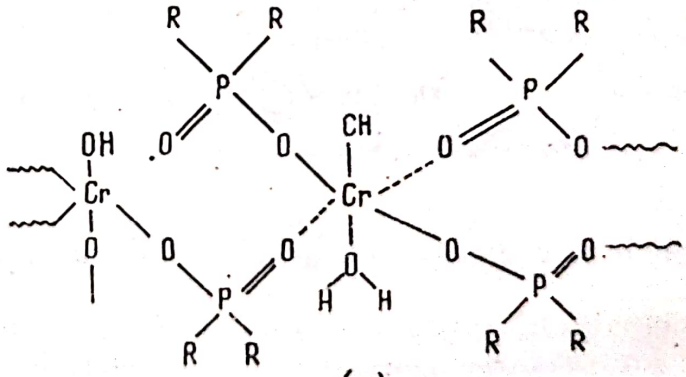
Din această categorie face parte produsul format prin topirea tris(acetilacetonatului) cromului trivalent cu acid difenilfosfinic, în raportul 1 : 2. Din cauza existenței grupului chelat unitățile structurale nu se pot încatena liniar, sub formă de lanțuri rigide, ci iau forme de zig-zag sau spirale. Acest polimer corespunde structurii: $[Cr(CH_3COCHCOCH_3)(OP(C_6H_5)_2O_2]_n$, se descompune la aproximativ 300° fără topire, este solubil și are o masă moleculară de 10 000.

Oxidarea cu aer a *difenilfosfinatului cromului bivalent*, furnizează un alt polimer dublu puntat de forma: $[Cr(H_2O)(OH(OP)(C_6H_5)_2O_2]_n$, similar celui precedent, dar diferind prin aceea că grupul acetilacetonat este înlocuit cu o moleculă de apă și un oxidril. Este de asemenea infuzibil, solubil în cloroform, se plastifiază cu ftalat de bis(2-metoxietil) sau tricrezilfosfat. Masa moleculară depășește 10 000. Spre deosebire însă de cazul anterior, în acest polimer neexistînd o structură tensionată între două grupe vecine sînt posibile configurații *cis* (*I*) și *trans* (*II*) [361]:



(*I*)
Forma cis

sau:



(*II*)
Forma trans

Un caz interesant de polimer cu structură dublă puntată, dovedită prin studii cu raze X este cel al unui compus al manganului

$[Mn(CH_3COOC_2H_5)_2(OPCl_2O)_2]_n$ în care *grupele fosfodiclorate* sînt legate de ionii metalici, iar două molecule de acetat de etil ocupă pozițiile *cis* ale manganului [398].

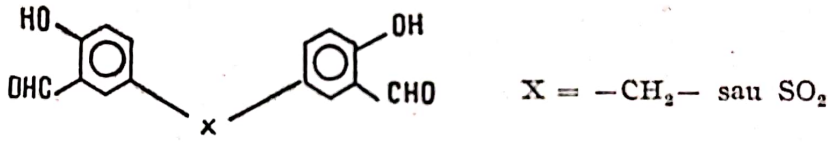
5.1.5. Polimeri chelați cu liganzi macromoleculari

Reacția ionilor metalici cu un ligand macromolecular poate fi utilizată pentru prepararea polimerilor de coordinație.

M. T. T e y s s i é, într-un studiu referitor la poli(metacriloilcetonă) găsește că aceasta este capabilă să formeze compuși de coordinație cu Ba, Mg, Mn(II), Ni și Cu(II) [400].

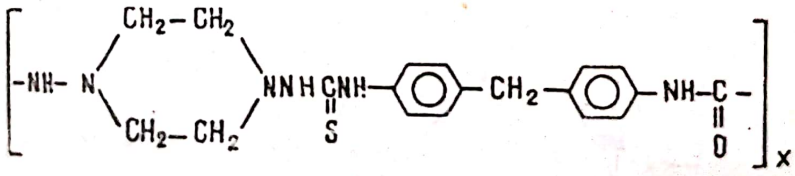
Tratarea poli(metacrilatului de metil) cu hidroxilamină îl transformă în *poli(acid acrilohidroxamic)*. Fracțiunile cu masă moleculară coborîtă ale acestui polimer complexează cu numeroși ioni metalici. Astfel cu ionii fierului trivalent se obține un polimer insolubil în care trei unități macromoleculare se unesc la un ion de fier. Structurile rezultate prezintă caracter reticulat datorită faptului că fierul trivalent este hexacoordinat.

Tot ca liganzi macromoleculari acționează și poli(bazele Schiff) mai ales cele obținute din aldehidă salicilică și o diamină. Asemenea compuși pot fi reprezentați prin:



Încălzind soluția lor cu *o*-fenilendiamină rezultă un polimer Schiff cu masa moleculară 10 000, capabil să reacționeze cu ioni metalici.

Polimeri cu proprietăți deosebit de interesante se consideră cei pe bază de nichel, plumb și cupru, ai derivatului:



Polimerii cu nichel generează pelicule, iar cei conținînd cupru sînt filabili.

Direcțiile principale de utilizare a polimerilor de coordinație se bazează pe proprietățile lor catalitice, electrice, de termostabilitate, schimbătoare de ioni.

Astfel cîțiva polimeri ai ftalocianinelor prezintă proprietăți semiconductoare, cei conținînd grupul ferocen pot acționa ca schimbători de electroni, derivații de cupru și nichel ai ditiooxamidei și *p*-dihidroxibenzochinonei se utilizează ca substanțe polarizante. *Carboxilații molibdenului bivalent, fos-*

Scanned with OKEN Scanner

finații, sulfonații dublu legați în polimeri de coordinație (polimeri dublu puntați) sînt lubrifianți solizi.

Deși cele mai numeroase eforturi au fost concentrate pentru obținerea polimerilor termostabili, există doar puțini compuși macromoleculari de coordinație utilizați în acest scop.

Bibliografie

[1] K. A. Andrianov Brevet URSS, 55, 899, 1937
[2] K. A. Andrianov J. Org. Himii 8, 1255, 1938
[3] K. A. Andrianov Prom. Org. Himia 6, 203, 1939
[4] ××× Brevet S.U.A. 225 821 8; 225 82 19; 2258, 220; 225, 221/1941
[5] E. Rochow, W. Giliam J. Am. Chem. Soc. 63, 798, 1941
[6] K. A. Andrianov, Him. i. Technol. polimerov 4, 26, 1960
[7] K. A. Andrianov J. Polymer Sci. 52, 257, 1961
[8] K. A. Andrianov *Polimerî s neorgan glavn. țepiami molecul* Moskva, Izd. A.N. S.S.S.R. 1962
[9] G. F. A. Stone, V. A. G. Graham *Inorganic Polymers* London Academic Press, 1962
[10] Ia. K. Sîrkin Uspehi himii 28, 903, 1959
[11] W. N. Lipscomb *Boron hidrides.* New-York, Benjamin Inc. 1963
[12] K. A. Andrianov, L. M. Hananașvili, I. Haiduc O sposobnosti elementov obrazovîvati polimerî s neorgan. țepiami molecul în: *Progress polim. himii* 1968 izd. Nauka Moskva, 1969
[13] D. L. Venezky Encycl. Polymer Sci. Technol. 7, 664, 1967
[14] L. Pauling *The Nature of the Chemical Bond and the structure of Molecules and Crystals.* New-York, Third Edition Cornell Univ. Press. Ithaca, 1960
[15] T. L. Cottrell *The Strenghts of the Chemical Bonds.* London Butherworth Sci. Publ. 1958
[16] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 75, 4123, 1953
[17] I. Haiduc *Introducere în chimia ciclurilor anorganice.* București Ed. Acad. R.P.R. 1960
[18] I. Haiduc J. Org. Himii, 30, 1395, 1960
[19] K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Hananașvili Uspehi Himii 32, 539, 1963
[20] H. S. Bauer, J. Beach J. Am. Chem. Soc. 63, 1394, 1940
[21] H. Steinfink, B. Post, J. Fankuchem Acta Crystall. 8, 420, 1955
[22] P. J. Weatley J. Chem. Soc. 1721, 1962
[23] P. Hazekamp, T. Migchelsen, A. Vis Acta Crystall. 14, 548, 1961
[24] M. W. Dongill J. Chem. Soc. 5471, 1961
[25] P. J. Weatley J. Chem. Soc. 300, 1962
[26] F. S. Kipping J. Chem. Soc. 101, 2106, 1912

Scanned with OKEN Scanner

[27] C. Eaborn *Organosilicone Compounds*. Buterworths Sci. Publ. London 1960
[28] K. S. Dhor, I. Doron J. Am. Chem. Soc. 80, 753, 1958
[29] W. Methsics, H. Zeiss J. Am. Chem. Soc. 82, 3324, 1960
[30] A. E. Flood J. Am. Chem. Soc. 54, 1663, 1932
[31] A. J. Brydson Plastics 22, 384, 1957
[32] K. Jones, F. M. Lapert Proc. Chem. Soc. 358, 1962
[33] W. E. Abel, G. Willey Proc. Chem. Soc. 308, 1962
[34] K. A. Andrianov, V. S. Picihadze Vysokomol. Soedin 4, 839, 1962
[35] V. Korşak, S. E. Krongauz Vysokomol. Soedin 1, 1764, 1959
[36] W. E. Abel, G. Willey Proc. Chem. Soc. 310, 1962
[37] L. E. Gefter *Fosfoorg. Monomerî i polimerî* Moskva 1960
[38] N. I. Jmerova, V. A. Kirsanov J. Org. himii 30, 3044, 1960
[39] C. A. Chapman, S. W. Holmes, L. N. Poddak, T. H. Searle J. Chem. Soc. 1825, 1961
[40] J. Grunze, K. Dostol, E. Thilo Z. anorg. allg. Chem. 221, 302, 1959
[41] T. W. Reichle Tetrahedron Letters 2, 51, 1962
[42] F. F. Blicke, D. F. Smith J. Am. Chem. Soc. 51, 3480, 1929
[43] F. F. Blicke, D. F. Smith J. Am. Chem. Soc. 51, 2946, 1930
[44] R. Westrick, C. H. Mac Gillany Rec. Trav. chim. Pays Bas 60, 794, 1941
[45] K. A. Andrianov, J. Ia. Rumba Vysokomol Soedin 4, 1060, 1962
[46] E. Hornbaker, F. Conrad J. Org. Chem. 24, 1958, 1959
[47] E. R. Bartolomew, G. R. Eykamp, W. E. Gibbs Rubber Chim. Technol. 32, 1623, 1959
[48] F. Henglein, R. Lang, L. Schmaek Makromol. Chem. 22, 103, 1957
[49] V. V. Korşak *Uspehi v oblasti sinteza elemento-org. polimerov*. Izd. Nauka, Moskva 1966
[50] M. I. Kabacinik, E. N. Tvetkov J. Org. Himii 31, 684, 1961
[51] H. Brown J. Polymer Sci. 44, 9, 1960
[52] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, I. M. Papisov, G. I. Kurocikina D.A.N. S.S.S.R. 140, 122, 1961
[53] S. H. Dandegaouker, W. Gerrard, M. F. Lappert J. Chem. Soc. 2076, 1959
[54] J. M. Davidson, C. M. Frenck Brit. Pat. 898. 740, 1962, citat în [56]
[55] W. Gerrard Trans. J. Plastics Inst. 35, 117, 509, 1967
[56] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva, L. M. Gilman Vysokomol. Soedin. 10, A, 6, 1389, 1968
[57] K. A. Andrianov, G. A. Kurakov, L. M. Hananaşvili, T. A. Lomonosova J. Org. Himii 33, 1294, 1963
[58] K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. seria Khimic. 472, 1966
[59] L. N. Jinkina, V. V. Severnii, T. F. Altuhova Plast. Massy 1, 26, 1969
[60] A. G. Dynamit-Nobel Meth. Pat. Appl. 6, 513, 376/1966; 670637/1966 Belg. citat în [56]
[61] W. Gerrard, M. Goldstein, C. H. Marsh, J. Appl. Chem. 13, 239, 1963 E. F. Mooney
[62] A. N. Nesmeianov *Periodiceskaia sistema elementov D.I. Mendeleeva i org. himia* Moskva Izd. A N. SSSR 1959
[63] V. V. Korşak J. VHO im Mendeleeva, 7, 122, 1962

Scanned with OKEN Scanner

[64] J. Bonnot Rev. Inst. trans. Pétrole 18, N1, 83, N.2, 284, 1963
[65] A. A. Berlin, N. G. Matveeva Uspehikhimii 29, 277, 1960
[66] V. V. Rode, E. G. Ruhadze, A. P. Terentiev Uspehi himii 32, 1488, 1963
[67] I. Haiduc Uspehi himii 30, 1124, 1961
[68] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Sladkov, V. E. Seina, L. L. Luneva Vysokomol. Soedin 1, 1764, 1959
[69] R. G. Charles J. Polymer Sci. A1, 267, 1963
[70] J. P. Wilkins, E. I. Wittbecker Pat. American 2659711 c.a. 48, 11109
[71] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, V. E. Seina Vysokomol Soedin, 2, 662, 1960
[72] M. E. B. Jones, M. F. Lynch, D. A. Tornton, R. F. Webb Makromol. Chem. 50, 232, 1961
[73] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, V. A. Artemova, T. M. Babcinster, S. A. Pavlova Vysokomol. Soedin 3,1116, 1961
[74] V. V. Korşak, E .S. Krongauz, V. E. Seina Vysokomol. Soedin 3, 1456, 1961
[75] A. P. Terentiev, E. G. Ruhadze, V. V. Rode, Vysokomol. Soedin 4, 821, 1962
[76] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, P. N. Gribkova, V. A. Vasnev Vysokomol. Soedin. 3, 1203, 1961
[77] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, D. T. Morozova Vysokomol. Soedin 3, 1500, 1961
[78] V. V. Korşak, S. V. Rogojin, V. I. Volkov Vysokomol. Soedin 4, 20, 1962
[79] V. V. Korşak, A. A. Slinkin, S. V. Vinogradova, T. M. Babcintser Vysokomol. Soedin 3, 1624, 1961
[80] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, V. S. Artemova Vysokomol. Soedin 4, 492, 1962
[81] V. V. Korşak, S. V. Rogojin, M. G. Vinogradov, Izv. A.N. SSSR, OHN, 1473, 1962
[82] A. A. Berlin, L. G. E. Cerkaşina, E. I. Balabanov Vysokomol. Soedin 4, 376, 1962
[83] M. J. S. Dewar, A. M. Tabati J. Am. Chem. Soc. 85, 1874, 1963
[84] S. Konda, I. Saito Bull. Soc. Japan, 30, 192, 1958
[85] E. Berg, A. Alam Anal. Chim. Acta. 28, 126, 1963
[86] A. A. Berlin, M. G. Matveeva, A. I. Serle Izv. A.N. SSSR OHN, 2261, 1959
[87] A. A. Berlin, M. G. Matveeva, A. I. Serle Vysokomol. Soedin. 4, 860, 1962
[88] V. N. Odnoralova, G. I. Kudreavţev Vysokomol. Soedin. 4, 1314, 1962
[89] B. P. Block, S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin J. Am. Chem. Soc. 84, 3200, 1962
[90] * * * Chem. eng. News 40 N 31, 52, 1962
[91] N. A. Gluhov, M. M. Koton, Iu. V. Mitin Vysokomol. Soedin. 2, 791, 1960
[92] A. P. Terentiev, E. G. Ruhadze, V. V. Rode, G. V. Popova Vysokomol. Soedin 4, 566, 1962.
[93] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 4, 91, 1962
[94] K. Martin J. Am. Chem. Soc. 80, 233, 1958
[95] C. S. Marvel, I. H. Rassweiler J. Am. Chem. Soc. 80, 1197, 1958
[96] C. S. Marvel, M. M. Martin J. Am. Chem. Soc. 80, 6600, 1958

Scanned with OKEN Scanner

[131] V. V. Korşak, A. M. Poliakova, M. V. Vlodin, V. F. Mironov, A. D. Petrov DAN, SSSR, 128, 960, 1959
[132] A. D. Petrov, M. V. Vlodin Izv. Akad. Nauk. SSSR OHN, 939, 1959
[133] A. M. Poliakov, M. A. Ciumaevski D.A.N. SSSR 130, 1037, 1960
[134] D. D. Smith Pat. SUA 2. 884. 433, 2. 884. 434, 1959 c.a. 53, 16586, 1959
[135] T. Tsuruta, S. Inoul, H. Komura Makromol. Chem. 112, 58, 1968
[136] E. F. Grecikin, A. V. Kalahina Pat. URSS 176417, 1967
[137] S. Fujii, H. Iamakita, T. Matsuda Radiat. Res. 33, 2, 238, 1968
[138] L. Tsuda, S. Kobayashi, T. Otsu J. Makromol. Sci. Chem. 1, 6, 1025, 1968 c.a. 68; 115018, 1968
[139] F. S. Arimoto, A. C. Haven J. Am. Chem. Soc. 77, 6295, 1955
[140] Y. H. Chen, M. Fernandez, — Refajo, H. G. Cassidi J. Polymer Sci. 40, 433, 1959
[141] M. G. Baldwin, K. E. Johnson J. Polymer Sci. A 1, 2091, 1967
[142] W. P. Fitzgerald, Jr. Dissert. Abstr. 24, 2687, 1964
[143] T. P. Visiakova Uspehi Himii 12, 2137, 1967
[144] R. Waack, M. A. Doran Chem. Ind. 1165, 1961
[145] N. S. Nametkin, A. V. Popciev, S. Durgarian J. Polymer Sci. C. Polymer Symposia, 4, 1053, 1963
[146] M. R. Stober, K. W. Michael, J. L. Speier J. Org. Chem. 32, 2740, 1967
[147] I. Yoshio J. Polymer Sci. A 1, 6, 1643, 1968
[148] N. S. Nametkin, C. G. Durgarian, G. Filipova D.A.N., SSSR, 177, 14, 853, 1967
[149] N. A. Plate, V. V. Maltsev, S. L. Davidova, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1890, 1966
[150] V. V. Korşak, A. D. Petrov, V. F. Mironov, A. M. Poliakova Izv. AN. SSSR OHN, 178, 1959
[151] Bordon Co Pat. SUA 3356616, 1967; Organometal Comp. 12, 806, 1968
[152] A. M. Shur, A. P. Donya Vysokomol. Soedin. B, 10, 3, 198, 1968
[153] T. A. Alekseeva Vysokomol. Soedin. B, 10, 3, 226, 1968
[154] D. I. Ageev, A. I. Ezrielev, E. S. Roskin Vysokomol. Soedin. A, 11, 2460, 1968
[155] V. A. Karghin, M. E. Bogdanov, E. P. Serneva Vysokomol. Soedin. A, 10, 2, 429, 1968
[156] T. Asahara, N. Yoda Kogyo Kagaku Zasshi 70, 11, 1974, 1967, c.a. 68, 115005, 1968
[157] S. Fuji Rad. Res. 33, 2, 249, 1968
[158] T. Skwarski, T. Wodka Zesz. Nauk. Polytechn. Lodz, Wlok, 16, 55, 1967; c.a. 68, 115037, 1968
[159] V. I. Kodalov Tr. Inst. Khim. AN SSSR Ural 13, 85, 1966 c.a. 68, 87638, 1968
[160] I. A. Krivoseva, A. I. Razumov, B. Y. Teitel-Baum, T. A. Iagfarova Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1960, 1966
[161] K. A. Andrianov, A. S. Koltkova, L. M. Hananaşvili J. Obsc. Himii XXXVIII (c), 1, 175, 1968
[162] N. A. Plate, V. V. Maltsev, S. L. Davidova, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1890, 1966

Scanned with OKEN Scanner

[195] J. Pellon, H. L. H. Schwind, M. J. Guinard, W. Thomas J. Polymer Sci. 55, 161, 1961
[196] F. Balacco Pat. Ital. 474. 135, 1952
[197] D. Aubrey, M. F. Lappert Proc. Chem. Soc. 148, 1960
[198] O. C. Musgrave Chem. Ind. 1152, 1957
[199] V. V. Korşak, Ma-Jui-Jan, V. A. Zameatina Vysokomol. Soedin. 4, 192, 1962
[200] W. Gerrard, P. F. Griffey J. Chem. Soc. 3170, 1960
[201] W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rathenburg J. Appl. Chem. 12, 373, 1962
[202] K. A. Andrianov, A. A. Jdanov D.A.N. SSSR, 138, 361, 1961
[203] M. Wick Kunststoffe 50, 433, 1960
[204] ××× Pat. R.F.G. 1097134, 1961
[205] K. A. Andrianov DAN. SSSR, 151, 1093, 1963
[206] R. L. Vale J. Chem. Soc. 2252, 1960
[207] K. A. Andrianov, V. S. Tihonov, L. H. Hananaşvili, Han-En-Tse, Han-Iu-Iu Plast. Massy 12, 25, 1962
[208] K. A. Andrianov, L. M. Hananşvili, V. S. Tihonov Plast. Massy 1, 21, 1963
[209] H. C. Brown Hydroboration, W. A. Benjamin INC New-York, 1962, 4 citat în (49)
[210] B. M. Mihailov, V. F. Pozdreev Izv. Akad. Nauk. SSSR, OHN 1475, 1962
[211] A. M. Nesmeianov, R. A. Sokolnik *Metodî elementoorg. Himii, bor, aliuminii, galii, indii, tallii* Moskva, Izd. Nauka, 1964, 6
[212] A. W. Langengayer, P. C. Moews Jr., R. F. Porter J. Am. Chem. Soc. 83, 1337, 1961
[213] J. Economy, R. Anderson Inorg. Chem. 5, 989, 1966
[214] H. R. Anderson Jr. Patent SUA, 2871216, 1959
[215] V. A. Zameatina, N. I. Bekasova, L. G. Komarova Int. Congres IUPAC Moskva 1965, D 11, 56
[216] R. H. Tolmiskoetler, R. Didcenko Pat. SUA 3. 236819, 1966
[217] V. V. Korşak, N. A. Zameatina, N. I. Bekasova Izv. Akad. Nauk. SSSR, SH 1648, 1963
[218] J. E. Mulvaney, J. J. Blomfield, C. S. Marvel J. Polymer Sci. 62, 59, 1962
[219] V. V. Korşak, T. M. Frunze, A. A. Izîneev, V. V. Kuraşev Vysokomol-Soedin. 7, 285, 1965
[220] V. V. Korşak, N. I. Bekasova, V. A. Zameatina, G. I. Aristarhova Vysokomol. Soedin. 3, 521, 1961
[221] ××× Pat. SUA 2945841, 1960; Pat. francez, 129, 905, 1962
[222] A. Levy, J. E. Williamson, L. W. Steiger J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 26, 1961
[223] T. Wartik, R. M. Rosemberg J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 388, 1957
[224] E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, S. Sujishi J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 239, 1959

Scanned with OKEN Scanner

[254] A. W. Lanbengayer, J. Am. Chem. Soc. Spc. Publ. 15, 85, 1961
[255] M. R. Fetter, B. Bartocha, F. E. Brinckman Jr., D. W. Moore Can. J. Chem. 41, 1359, 1963
[256] W. G. Patterson, M. Onyzchuk Can. J. Chem. 41, 1872, 1963
[257] R. Ehrlich, A. R. Joung, B. N. Lichtstein, D. D. Perry Inorg. Chem. 3, 628, 1964
[258] J. J. Jones, W. S. Mc. Donald Proc. Chem. Soc. 366, 1962
[259] R. D. Crain, P. E. Koenig W. A.D.L. Tech. Rept. 59—427, 15, 1960
[260] F. S. Kipping, E. Sands J. Chem. Soc. 119, 830, 1921
[261] F. S. Kipping J. Chem. Soc. 123, 2590, 1923
[262] R. J. Thompson J. Chem. Soc. (London) 1908, 1953
[263] S. Y. Tannenbaum J. Am. Chem. Soc. 76, 1027, 1954
[264] T. Tanaka, J. T. Watase J. Chem. Phys. 22, 1268, 1954
[265] W. Noll *Chimia şi tehnologia siliconilor* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969
[266] H. Gilman, G. E. Dunn Chem. Reviews 52, 77, 1953
[267] A. A. Skinner Trans. Faraday. Soc. 41, 645, 1945
[268] K. A. Andrianov, B. G. Zasin, N. V. Perţova Vysokomol. Soedin. (A) X, 1, 46, 1968
[269] D. W. Scott J. Am. Chem. Soc. 68, 356, 1946
[270] M. V. Sobolevski, D. V. Nazarova, M. B. Lotarev Plast. Massî 12, 30, 1968
[271] J. F. Brownn, L. H. Vogt Jr., A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz J. Am. Chem. Soc. 82, 6194, 1960
[272] ××× Ind. Plast. Mod. 10, 10, 51, 1958
[273] O. R. Pierce, G. W. Hobbrook, O. J. Johannson, C. J. Saylor, E. D. Brown Ind. Eng. Chem. 52, 783, 1960
[274] W. Postelnek Ind. Eng. Chem. 50, 1602, 1958
[275] ××× *Novîie Kauciuki* M.I.L. 1958
[276] V. V. Korşak Uspehi Himii 29, 569, 1960
[277] V. V. Korşak *Progrese în chimia polimerilor* Ed. Şt. Bucureşti, 1968
[278] ××× Chem. Age. 81, 781, 1959
[279] A. Richard Kunststoffe-Plastics 10, 134, 1963
[280] D. B. Braum Angew. Chem. 73, 197, 1961
[281] E. V. Kuharskaia, A. D. Fedoseev Uspehi Himii 32, 1113, 1963
[282] M. A. Bulatov, S. S. Spasski, S. G. Mişina Vîsokomol. Soedin. 5, 343, 1963
[283] C. R. Krüger, E. G. Rochow J. Polymer Sci. Pt. A, 2, 3179, 1964
[284] R. Minné, E. G. Rochow J. Am. Chem. Soc. 82, 2625, 5628, 1960
[285] M. Billy Compt. Rend. 246, 433, 1958
[286] I. Haiduc Bull. Soc. Chim. France 489, 1960
[287] M. Billy, Bull. Soc. Chim France 1653, 1960
[288] M. Billy Bull. Soc. Chim. France 183, 1960
[289] R. Schwarz, W. Sexaner Ber. 59, 333, 1926
[290] A. Pflugmacher, H. Dahmen, H. Knoblauch, Angew. Chem. 69, 97, 1957

Scanned with OKEN Scanner

[323] ××× Pat. URSS 152, 572, 1963 Ref. J. himii 23 T, 212 P, 1963
[324] ××× Pat. englez 834315, 1960, Ref. J. himii, 6 P 308, 1962.
[325] F. A. Henglein, R. Lang, R. Scheinost Makromol. Chem. 18—19, 102, 1956
[326] B. L. Chamberland, A. G. Mac Diarmid J. Am. Chem. Soc., 445, 1961
[327] B. L. Chamberland, A. G. Mac Diarmid J. Am. Chem. Soc., 83, 549,1961
[328] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, V. M. Karavaeva Vysokomol. Soedin. 1, 582, 1959
[329] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, A. M. Homutov *Sb. trudov cilenov VHO im. Mendeleeva*, 3 21, 1955
[330] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, V. M. Karavaeva Vysokomol. Soedin. 1, 781, 1959
[331] ××× Pat. SUA 284, 3570, 1960 Ref. J. himii 17, P 133, 1961
[332] ××× Pat. RFG 1129697, 1962, Ref. J. himii 24 T 99 P, 1963
[333] A. Ringsdorf, C. G. Overberger J. Polymer. Sci. 61, 11, 1962
[334] S. G. Maţoian, A. A. Saakean Vysokomol. Soedin. 3, 1755, 1961
[335] H. Ringsdorf, C. G. Overberger Makromol. Chem. 44/46, 418, 1961
[336] W. Kern, R. C. Schulz, D. Braun Chem. Ztg. 84, 385, 1960
[337] W. Kern, R. C. Schultz, W. Schefer Angew. Chem. 69, 167, 1957
[338] M. Sorin Rev. de chimie 11, 148, 1960
[339] B. A. Krenstel, D. E. Ilina, S. A. Adîlov Plast. Massî 6, 3, 1963
[340] A. B. Dabankov, E. V. Zambrovskaia, Z. V. Gurascenko Vysokomol. Soedin. 2, 1330, 1960
[341] E. B. Trosteanskaia, A. S. Tevlina J. Arm. Himii 15, 402, 1960
[342] J. I. Cunncen, W. P. Fletcher, F. W. Shipley, R. I. Wood Trans. Proc. Inst. Rubber. Ind. 34/5 N 6 Transanctions, 260, 1958, citat în [49]
[343] J. I. Cunncen, F. W. Shipley J. Polymer Sci. 36, 77, 1959
[344] J. I. Cunncen, W. F. Watson J. Polymer Sci. 38, 521, 1959
[345] L. Errede, I. Hoyt J. Am. Chem. Soc. 82, 436, 1960
[346] ××× Pat. SUA 29114511, 1959. Ref. J. himii 17, P, 144, 1961
[347] R. W. Lenz, W. K. Carrington J. Polymer Sci. 41, 333, 1959
[348] R. W. Lenz, C. E. Handlovits J. Polymer Sci. 43, 167, 1960
[349] R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith J. Polymer Sci. 58, 351, 367, 1962
[350] D. C. Bradley, E. G. Torrible Can. J. Chem. 41, 134, 1963
[351] G. T. Morgan, H. K. Drew v.p. 230 J. Chem. Soc. 117, 1956, 1920
[352] V. V. Rode, E. G. Ruhadze, A. P. Terentiev Uspehi himii 32, 1488, 1963
[353] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 2, 1557, 1960
[354] A. L. Underwood, W. F. Neuman Analyt. Chem. 21, 1345, 1949
[355] V. Brezeleanu St. cerc. chim. 6, 381, 1967; 6, 411, 1967
[356] R. Ralea, R. Popa, H. Rang. *Chimia şi structura combinaţiilor complexe* Ed. Didactică şi pedagogică Bucureşti, 1965
[357] P. Spacu, M. Brezeanu *Chimia combinaţiilor complexe* Ed. Didactică şi pedagogică Bucureşti, 1969

Scanned with OKEN Scanner

[386] L. E. Colleman, M. D. Rausch J. Polymer. Sci. 28, 207, 1958
[387] G. Greber, L. Hollensleben Makromol. Chem. 104, 90, 1967
[388] S. L. Sosin, V. V. Korşak, T. M. Frunze D A N. SSSR, 179, 5, 1124, 1968
[389] A. Wende, H. J. Lorkovski Plaste und Kautschuk 10 Nl, 32, 1963
[390] E. W. Neuse, D. S. Trifan J. Am. Chem. Soc. 85, 1952, 1963
[391] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger J. Polymer Sci. A2, 1137, 1964
[392] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger J. Polymer Sci. A2, 1147, 1964
[393] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger Pat. SUA 3.130.182 şi 3.130.183, 1964
[394] E. W. Neuse, H. Rosenberg, R. R. Carlen Macromolecules I, 5, 424 1968
[395] E. W. Neuse, H. Rosenberg, J. Polymer Sci. Pt A—1, 6, 1567, 1968
[396] C. H. Pittman Jr. J. Polymer Sci. Pt A—1, 6, 1687, 1968
[397] G. E. Coates, R. N. Mukherjel J. Am. Chem. Soc. 224, 1963
[398] R. F. Philips, H. M. Powell Proc. Roy. Soc. (London) S. A. 173, 147, 1939
[399] J. D. Danicescu, S. E. Rasmussen Acta Chim. Scand. 17, 1971, 1963
[400] M. T. Teyssié, P. Teyssié J. Polymer Sci. 50, 253, 1961

Scanned with OKEN Scanner

Partea a treia

SINTEZA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ORGANICI

Scanned with OKEN Scanner

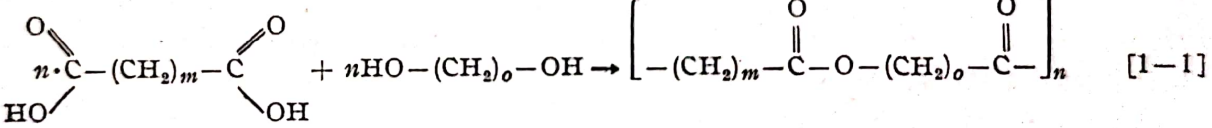
1
CONSIDERAŢIUNI GENERALE

Sinteza compuşilor macromoleculari constituie unul dintre domeniile acestei discipline cu cel mai impetuos ritm de dezvoltare; ea stă la baza producerii unei largi game de materiale dintre cele mai importante, ca mase plastice, cauciucuri, fibre şi filme, materiale ce îndeplinesc un rol determinant pentru cele mai diferite domenii de activitate.

Sistematizarea metodelor de sinteză implică şi astăzi discuţii controversate. Numeroşi autori, mai utilizează împărţirea propusă de W. H. Carothers, în lucrarea sa asupra compuşilor macromoleculari [1] în polimerizare prin condensare şi polimerizare prin adiţie.

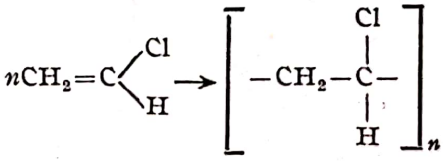
Polimerizarea prin condensare se referă după părerea sa la metoda obţinerii polimerilor caracterizaţi prin formule moleculare, sau unităţi structurale, din care lipsesc atomi aparţinînd monomerilor de plecare, sau la substanţe finale obţinute prin degradarea chimică a polimerilor.

Astfel, în accepţiunea lui W. H. Carothers un model de polimerizare prin condensare este obţinerea poliesterilor, plecînd de la acizi dicarboxilici şi glicoli:



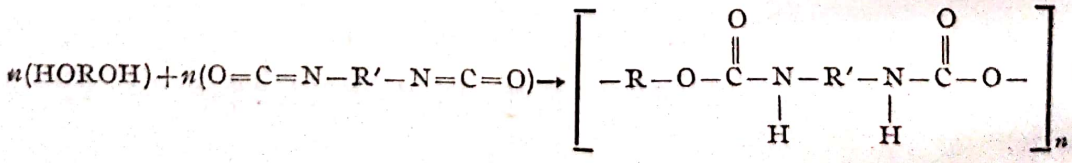
[1—1]

iar prin adiţie, sinteza poli(clorurii de vinil):



[1—2]

De la introducerea acestei distincţii s-a constatat că numeroase procese de polimerizare, se aseamănă formal cu condensarea, dar se produc fără eliminare de produse secundare. Este spre exemplu cazul obţinerii poliuretanilor:



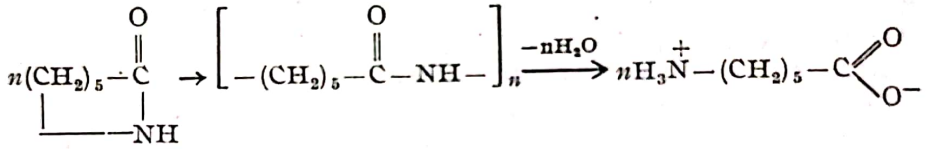
[1—3]

Scanned with OKEN Scanner

A fost necesară din acest motiv modificarea definiţiei polimerizării prin condensare. Ea este privită astăzi ca reacţia obţinerii compuşilor macromoleculari prin interacţiunea grupărilor funcţionale, însoţită de eliminarea moleculelor mici — apă, acizi, amine, etc.

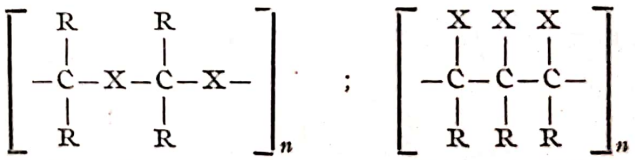
P. J. Flory [2] consideră că delimitările esenţiale ale tipurilor de sinteză macromoleculară nu trebuiesc formulate plecînd de la analiza analogiilor sau diferenţelor în compoziţia chimică a monomerilor şi unităţilor structurale din polimerii obţinuţi, ci de la caracterul cinetic al procesului de sinteză. Astfel, el arată că polimerizările prin condensare se produc prin reacţii intermoleculare, iar cele de adiţie prin mecanisme înlănţuite, implicînd existenţa unor centre active pe catena crescătoare. În acest caz, lanţurile cresc prin propagarea capetelor reactive, prin fixarea moleculelor monomere. Asemenea acte se produc extrem de rapid, încît catena macromoleculară parcurge această etapă într-o fracţiune de secundă.

Acest punct de vedere devine vulnerabil atunci cînd se impune explicarea unor reacţii de tipul transformării ε-caprolactamei în polimer, reacţie ce poate fi considerată ca decurgînd atît prin adiţie, cît şi prin condensare, mai ales că poli(caprolactama) poate rezulta şi din acidul ε-aminocapronic, prin eliminarea apei:



[1—4]

J. K. Stille [3] reliefează o altă diferenţă între polimerii de adiţie şi condensare, care contribuie la clarificarea celor doi termeni, atribuiţi proceselor de sinteză macromoleculară. El subliniază că unităţile structurale ale unui polimer de condensare sînt de obicei reunite prin grupe funcţionale interne, în timp ce compuşii de adiţie conţin numai atomi de carbon în lanţul principal de valenţe:



polimer de condensare ; *polimer de adiţie* [1—5]

Acest mod de delimitare a metodelor de sinteză prezintă dificultăţi, fiind infirmat de clasa polimerilor obţinuţi prin desfacerea dublei legături C=O şi nu a celei clasice C=C, ca în policetene, polialdehide sau răşini acetalice:

$$[-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-]_n \qquad [1-6]$$

Aceştia ar putea fi priviţi atît ca polimeri de condensare, dar mai ales de adiţie.

Scanned with OKEN Scanner

Discutînd metodele de sinteză în forma lor cea mai generală, se poate aprecia că structurile macromoleculare organice, de adiție, pot fi de fapt obținute printr-un număr infinit de metode sau combinări de metode. Astfel polimetilena poate rezulta fie din azometan:

$$n\ CH_2N_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n \qquad [1-7]$$

sau din etenă:

$$n\ CH_2=CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n \qquad [1-8]$$

în primul caz fiind vorba de un proces de condensare, în cel de al doilea de adiție.

Se consideră, că majoritatea polimerilor de adiție răspund unui model structural de forma, [4]:

$$\left[\begin{array}{cc} R'' & R''' \\ | & | \\ -C- & -C- \\ | & | \\ R' & R'''' \end{array}\right]_n \qquad [1-9]$$

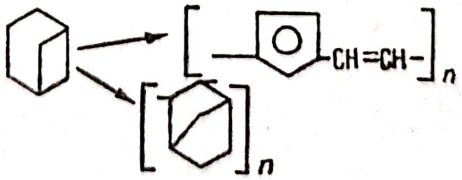
în care R este de cele mai multe ori carbon, dar poate fi și oxigen sau azot. R', R'', R''', R'''' — cei mai diferiți substituienți organici. Dacă R=O, din motive de valență R''' și R'''' nu vor mai exista. De obicei cei patru substituenți sînt: hidrogen, halogeni, nitrili, resturi aromatice, alifatice, cetone, aldehide, acizi, esteri, amide.

Cînd monomerul inițial este o olefină bifuncțională, substituită vicinal, compusul macromolecular are o *structură polivinilidenică:*

$$\left[-CH_2-C\begin{array}{l}C\equiv N \\ C\equiv N\end{array}\right]_n \qquad [1-10]$$

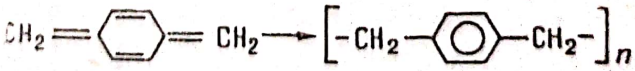
poli(viniliden cian)

Reacțiile de adiție conduc de asemenea la obținerea polimerilor cu structuri ciclice în lanțul de bază. Iată cîteva exemple: polimerizarea *norbornenului* [5]:



[1-11]

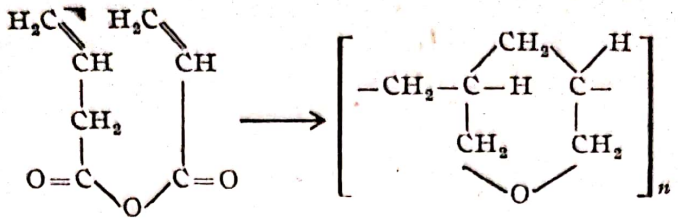
obținerea *poli(p-xililenului)* din *p-xililenă* [6—8]:



[1-12]

Scanned with OKEN Scanner

sau polimerizarea dienelor neconjugate:



[1 – 13]

Cînd funcționalitatea monomerilor este mai mare decît 2, rezultă polimeri tridimensionali.

Din cele expuse reiese că pînă în momentul de față nu există un punct de vedere unitar cu privire la clasificarea metodelor de sinteză, că mai sînt încă necesare eforturi pentru elucidarea acestei probleme. Considerăm că o tratare sistematică poate rezulta, abordînd sinteza polimerilor după trei direcții principale — *polimerizare*, *policondensare*, *poliadiție*, și adoptînd hotărîrea comisiei germane pentru nomenclatură [9], menționată deja în partea introductivă a acestei lucrări.

Scanned with OKEN Scanner

2
POLIMERIZAREA

2.1. CLASIFICAREA PROCESELOR DE POLIMERIZARE

Reacţiile de polimerizare se clasifică de obicei în funcţie de tipul iniţiatorului, monomerului, modului de adăugare a acestuia la speciile active, sau cel mai frecvent în funcţie de structura electronică a promotorilor (speciilor active de propagare). Plecînd însă de la necesitatea fie a caracterizării cantitative a reacţiilor elementare, sau a recunoaşterii rapide a tipului de polimerizare, avînd la bază doar analiza dependenţei randamentului şi masei moleculare de durata procesului, s-au propus interesante şi utile clasificări pe criterii cinetice [10, 11]. S-au utilizat în acest scop drept criterii — valoarea relativă a vitezei de iniţiere, variaţia numărului de moli ai speciilor active de propagare, a vitezei de transfer, rezultatele fiind cuprinse în tabela 44.

Tabela 44

Clasificarea proceselor de polimerizare uzînd de criterii cinetice [10, 11]

I	Iniţiere lentă				Iniţiere rapidă			
Valoarea lui 1 în $v_1 dt^* = f(t^1)$	> 0				$= 0$			
II	Staţionară		Nestaţionară		Staţionară		Nestaţionară	
Valoarea lui m în $(P^{++}) = g(t^m)$	$= 0$		$\neq (0>0)$		$= 0$		$\neq 0(<0)$	
III	Lanţ	Treptată	Lanţ	Treptată	Lanţ	Treptată	Lanţ	Treptată
Valoarea lui n în $\overline{GP_n} = n(t^n)$	$= 0$	$\neq 0(<0)$	$= 0$	$\neq 0(>0)$	$= 0$	$\neq 0\ (>0)$	$= 0$	$\neq 0(>0)$

* V_1 — Viteza de iniţiere; t — durata reacţiei; P** — speciile de propagare (promototii); $\overline{GP_n}$ — gradul mediu numeric de polimerizare, obţinut la timpul t; $f(t^1)$, $g(t^m)$ şi $n(t^n)$ cresc cu creşterea valorilor t^1, t^m, t^n.

Scanned with OKEN Scanner

Primul criteriu, viteza de iniţiere, permite împărţirea proceselor de polimerizare în rapide şi lente, comparativ cu stadiul creşterii lanţului. Cînd viteza de iniţiere este mult mai mare decît cea de propagare numărul catenelor macromoleculare produse prin iniţiere $\int v_1 dt$ nu depinde de durata reacţiei. În acest caz, procesul de iniţiere se realizează în toate moleculele monomere şi imediat începe polimerizarea. Este cazul reacţiilor rapide, iniţiate în principal în prezenţa catalizatorilor ionici.

Cînd viteza de iniţiere este mult mai mică decît cea de propagare, valoarea $\int v_1 dt$ creşte continuu cu durata procesului şi caracterizează reacţiile de polimerizare lentă, observate mai ales la iniţierile radicalice, (iradiere γ sau iluminare) şi numai rare ori în prezenţa catalizatorilor ionici.

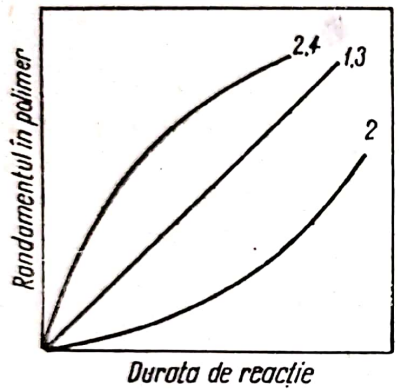


Fig. 40 Dependenţa randamentului în polimer de durata de reacţie: *1* — polimerizare staţionară cu iniţiere lentă; *2* — polimerizare nestaţionară cu iniţiere lentă; 3 — polimerizare staţionară cu iniţiere rapidă; *4* — polimerizare nestaţionară cu iniţiere rapidă [10,11]

Dependenţa randamentului de durata reacţiei de polimerizare rezultă din figura 40.

Urmărind variaţia numărului de moli ai speciilor de propagare putem împărţi procesele de polimerizare în *staţionare* şi *nestaţionare*, după cum acest parametru este constant sau variază cu durata. *Starea staţionară* se *instaurează în polimerizările lente, cînd viteza de iniţiere este practic egală cu cea de întrerupere, iar la cele rapide cînd viteza de întrerupere este neglijabilă.*

În cazul *polimerizărilor nestaţionare, numărul de moli ai speciilor de propagare scade cu durata atunci cînd iniţierea este rapidă, sau creşte cînd aceasta e lentă* (Fig. 41).

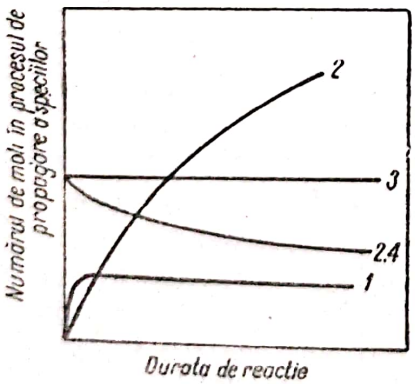


Fig. 41 Dependenţa numărului de moli al speciilor de propagare active de durata de reacţie. 1—4, aceleaşi semnificaţii ca în fig. 40 [11]

Estimînd schimbarea gradului mediu de polimerizare caracteristic compusului macromolecular, cu durata, T. K a g i y a şi c o l a b [11] atribuie proceselor de polimerizare caracter „înlănţuit" cînd $\overline{GP}_n$ nu depinde de durata reacţiei, sau „treptat" (succesiv), în caz contrar.

Procesele de polimerizare staţionare, cu iniţiere lentă, aparţin întotdeauna polimerizărilor înlănţuite, gradul mediu numeric de polimerizare, fiind independent de valoarea relativă a vitezei de transfer. Sînt însă şi cazuri cînd această dependenţă se manifestă şi atunci polimerizării i se poate atribui fie caracter înlănţuit, fie treptat, după cum numărul de macroradicali exprimat în moli, obţinuţi în unitatea de timp, prin reacţia de transfer este mai mare, respectiv mai mic decît

Scanned with OKEN Scanner

cel produs prin inițiere, fiind valabile condițiile:

$$\int v_{tr}dt \gg \int v_i dt \quad \text{— polimerizare în lanț} \qquad [2-1]$$

$$\int v_{tr}dt \ll \int v_i dt \quad \text{— polimerizare în trepte} \qquad [2-2]$$

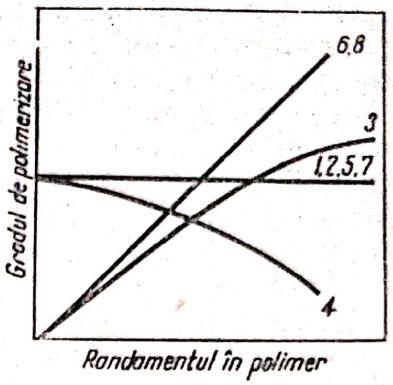


Fig. 42 Dependența gradului de polimerizare de randamentul polimerului:

1 — inițiere lentă, staționară, înlănțuită; *2* — inițiere lentă, nestaționară, înlănțuită; *3* — inițiere lentă, nestaționară, treptată; *4* — inițiere lentă, staționară, treptată; *5* — inițiere rapidă, staționară, înlănțuită; *6* — inițiere rapidă, staționară, treptată; *7* — inițiere rapidă, nestaționară, înlănțuită; *8* — inițiere rapidă, nestaționară, treptată [11]

S-au exclus din această clasificare reacțiile de polimerizare în care constanta globală a vitezei de reacție este variabilă, ca în reacțiile în care, în stadiul final, se manifestă spre exemplu *efectul Tromsdorff*, cît și cele în care reacțiile inverse ale stadiilor elementare sînt apreciabile.

Primele două tipuri de clasificare (I, II, tabela 44) se bazează pe evaluarea randamentului în timp, iar ultimul (III), a gradului mediu numeric de polimerizare, toate ușor de stabilit experimental (Fig. 40—42).

Gradul mediu numeric de polimerizare, într-un proces înlănțuit este constant și independent de randamentul în polimer, în timp ce la polimerizările treptate se modifică pe măsura creșterii randamentului.

Numărul de macroradicali exprimat în moli, atît în polimerizarea staționară cît și în cea nestaționară treptată, caracterizată printr-o inițiere rapidă, evaluat din raportul randamentului în polimer și masa moleculară medie numerică corespunzătoare, este constant, dacă viteza de transfer e neglijabilă. Din fig. 42 rezultă o variație liniară între randamentul în polimer și gradul mediu numeric de polimerizare, panta dreptei reprezentînd tocmai numărul de macroradicali, exprimat în moli.

În cazul polimerizării staționare, cu inițiere lentă $\overline{GP}_n$ variază cu durata, pe măsura creșterii concentrației agentului de transfer, sau cînd polimerul suferă un proces de degradare. Tot din fig. 42 se vede că polimerizările înlănțuite, staționare, cu inițiere rapidă și lentă (curba 1) manifestă aceeași comportare cinetică, deci atribuirea unui proces de polimerizare unei anumite clase trebuie făcută atent și numai după stabilirea tipului de inițiere.

2.2. POLIMERIZAREA — PROCES ÎNLĂNȚUIT

S-a mai arătat că procesul de *polimerizare constă în unirea moleculelor monomere, identice sau diferite, fără eliminarea unui produs de reacție secundar.* Capacitatea de a polimeriza este caracteristică unui număr mare de molecule nesaturate (hidrocarburi etilenice, acetilenice sau derivații lor, ciclopentadiene, indene, cumaronă) compușilor conținînd duble legături de natura aldehidelor și cetonelor, heterociclurilor (oxizi sau sulfuri de etenă sau propenă, etilenimină, lactame), dar în timp ce unele dintre aceste produse se

Scanned with OKEN Scanner

transformă spontan în polimerii corespunzători, chiar la temperatura ordinară, altele trebuiesc excitate prin diferite metode (termic, mecanic, iluminare, iradiere, cataliză).

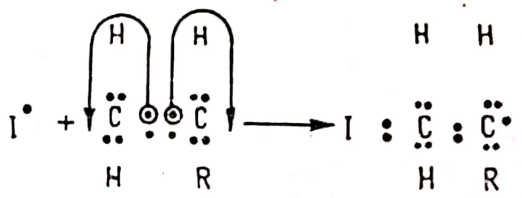
În condiții de mediu identice și pentru aceeași acțiune catalitică, viteza de polimerizare depinde sensibil de constituția monomerului. Astfel în cazul derivaților monoetenici asimetria moleculară și prezența substituienților electronegativi facilitează polimerizarea; existența legăturilor duble conjugate (butadienă, ciclopentadienă), aduce de asemenea acțiune favorabilă polimerizării.

Mecanismul reacției de polimerizare a fost studiat în majoritatea cazurilor pe modelul etenei, derivaților vinilici sau dienici, datele experimentale obținute de fiecare dată, justificînd tratarea sa ca reacție înlănțuită, ce se dezvoltă plecînd de la molecule activate.

Chiar de la începutul reacției, macromoleculele formate își ating practic gradul de polimerizare caracteristic, amestecul final fiind constituit din polimer și molecule monomere nereacționate. Pe de altă parte, la temperaturi mici, se manifestă aproape întotdeauna o perioadă de inducție, după care viteza de polimerizare — inițial lentă — crește relativ repede. Reacția de polimerizare comportă de fapt trei stadii de dezvoltare distincte.

Inițierea, care conduce la formarea moleculelor monomere activate, a promotorilor, este relativ lentă și necesită o energie de activare ridicată (20—30 Kcal/mol, în cazul monomerilor vinilici). În această etapă molecula de monomer se transformă în particulă activă, cu caracter radicalic sau ionic, după cum sub acțiunea factorilor exteriori, energetici sau catalitici, se produce scindarea homolitică a legăturii π aparținînd monomerului, sau deplasarea heterolitică a electronilor intrînd în constituția acesteia.

În prezența radicalilor liberi, moleculele monomere suferă deplasarea homolitică a electronilor π (cei doi electroni π se redistribuie între doi atomi diferiți ai monomerului) producîndu-se adiția unui radical liber la molecula inițială:



[2—3]

Noul radical format își exercită rolul de promotor după următorul mecanism: provoacă scindarea homolitică a legăturii într-o nouă moleculă monomeră, se adiționează la ea, transformîndu-se într-un radical de dimensiuni mai mari. Lanțul cinetic continuă prin transmiterea electronului neîmperecheat, pînă cînd printr-o reacție de întrerupere radicalul se inactivează.

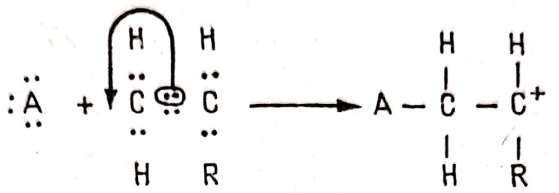
Deplasarea heterolitică a electronilor π din dubla legătură a monomerilor — inițierea ionică — se produce în principal sub acțiuni catalitice, utilizînd în acest scop acizi și baze de tip Lewis. De data aceasta cei doi electroni π se redistribuie inegal între cei doi atomi de carbon participanți la dubla legătură, unul dintre ei, funcție de natura catalizatorului, putînd accepta

Scanned with OKEN Scanner

ambii electroni, devenind electronegativi-carboanioni, sau manifesta vacanţă electronică, devenind carbocationi. Particulele active astfel obţinute reprezintă promotorii polimerizării ionice înlănţuite.

Notînd cu :Ä — agentul electrofil (acidul) şi cu :B̈: cel nucleofil (baza) schema iniţierii ionice va fi:

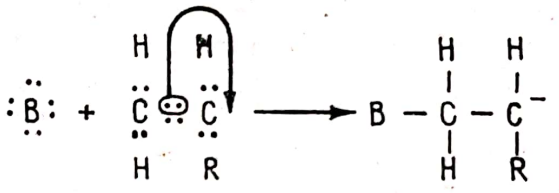
cationic:



ion carboniu pozitiv (carbocation)

[2—4]

sau anionic:



carboanion

Ionii formaţi pe o cale sau alta vor provoca heteroliza legăturilor π în alte molecule de monomer şi prin adiţie vor forma promotori ionici din ce în ce mai lungi. Catena ionilor în creştere se va mări pînă ce dezactivarea particulelor active va întrerupe lanţul cinetic.

Stadiul de creştere, sau **propagare** a lanţului macromolecular, necesită energii mult mai reduse decît cel precedent, al iniţierii (de aproximativ 10 ori mai mici) şi decurge mult mai rapid. Cel de *întrerupere,* cînd catenele se dezactivează, se desfăşoară cu viteza cea mai redusă, hotărînd de fapt viteza globală a reacţiei.

Compoziţia elementară a compuşilor macromoleculari obţinuţi prin polimerizare, se consideră în genere identică cu cea a monomerului, exceptînd unităţile structurale terminale ce pot fixa fragmente provenind din descompunerea catalizatorului şi care pot fi neglijate, dacă masa moleculară este suficient de mare.

Evoluţia schematică a unui proces de polimerizare se prezintă în figura 43.

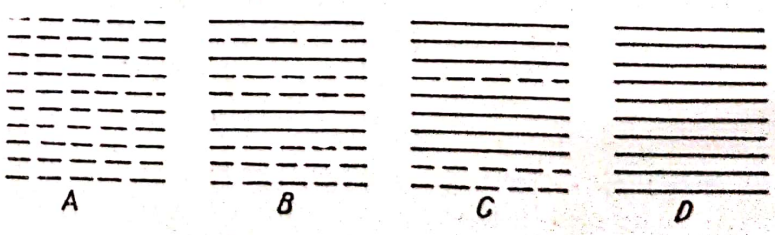


Fig. 43 Evoluţia schematică a unei reacţii de polimerizare: A, Începutul polimerizării (molecule monomere); B, C, Desfăşurarea polimerizării (amestec de molecule monomere şi macromolecule); D, Sfîrşitul polimerizării (macromolecule) [12]

Scanned with OKEN Scanner

2.3. APLICAREA TEORIEI ORBITALILOR MOLECULARI LA POLIMERIZAREA COMBINAŢIILOR VINILICE [13]

S-a arătat deja, că polimerizarea în lanţ se produce prin adiţia monomerului la particule activate, formînd noi compuşi activi capabili să fixeze ulterior un număr mare de molecule monomere.

Există numeroşi monomeri nesaturaţi, polimerizabili, prin mecanisme radicalice sau ionice, care prin diversitatea lor imprimă cercetărilor din domeniul polimerizării înlănţuite, particularităţi cu totul specifice, impunînd determinarea capacităţii lor de polimerizare. S-a impus astfel, studiul reactivităţii monomerilor în etapele de iniţiere, creştere, întrerupere, a transferului de lanţ, în procese de copolimerizare, sau în diferite reacţii secundare. Datele experimentale cele mai numeroase se referă la etapa creşterii lanţului.

Metodele empirice, bazate pe corelaţii ale capacităţilor de reacţie a monomerilor stabilite experimental, utilizate pînă în prezent, sînt importante, dînd posibilitatea unei sistematizări a datelor practice, dar nu permit reprezentări precise cu privire la mecanismul de reacţie. O metodă modernă, care dă posibilitatea caracterizării calitative şi cantitative a reacţiei de polimerizare, în baza parametrilor moleculari este cea a calculului orbitalilor moleculari. Ea implică rezolvarea următoarelor etape de lucru:

— alegerea unui model teoretic, apt pentru descrierea procesului de polimerizare, comod din punct de vedere al efectuării experimentărilor şi calculelor;

— selectarea parametrilor numerici pentru efectuarea calculelor, urmărind stabilirea influenţei atomilor de carbon sp^2, a heteroatomilor sau grupelor funcţionale asupra orbitalului molecular;

— efectuarea propriu-zisă a calculelor — etapă relativ simplă, care utilizează maşinile de calcul, uzînd de programări valabile pentru numeroase tipuri de calcule teoretice, sau dacă este vorba de o problemă cu grad mare de specificitate, de programări special alcătuite;

— corelarea calculelor cu datele experimentale obţinute.

Prima comunicare privind utilizarea metodei orbitalilor moleculari, la caracterizarea capacităţii de reacţie a monomerilor, aparţine lui M. G. Evans şi colab., care a utilizat un model teoretic comun pentru descrierea etapei de creştere atît în polimerizarea radicalică, cît şi ionică [14].

În esenţă modelul său se referă la stabilirea unei ecuaţii care corelează valorile entropiei de activare aparţinînd unei serii de monomeri cu structură apropiată. Diferenţele dintre capacităţile de reacţie ale monomerilor sînt determinate de diferenţele dintre energiile lor de activare.

Pentru stadiul creşterii lanţului, energia de activare se poate exprima prin:

$$E = C - k(Rf - Ra - Rm) - Rt \qquad [2-5]$$

în care: E — energia de activare; C — constantă; R — energia stabilizării prin rezonanţă a capătului de lanţ activ (Ra), a monomerului (Rm),

Scanned with OKEN Scanner

a stării de tranziţie (Rt) şi a capătului de lanţ nou format, după atacul prin adiţie efectuat (Rf). M. G. E v a n s a utilizat energia de conjugare şi nu cea de rezonanţă, folosită ulterior pentru aceste calcule de alţi autori. Evaluînd energiile de conjugare ale sistemelor π, în procesul de polimerizare vinilică prin radicali liberi, el obţine pentru coeficientul de proporţionalitate k valoarea 0,4.

M. G. E v a n s n-a utilizat serii concrete de monomeri, ci doar caracterul general al influenţelor exercitate de substituienţii acestora, deducînd din valorile electronegativităţii lor efectul conjugării. Ulterior acest model a fost completat de alţi autori şi aplicat la cercetarea polimerizării ionice, utilizînd două direcţii principale de lucru — stabilirea energiei de localizare $L = Rf - Ra - Rm$ din ecuaţia [2—5], sau evaluarea stabilizării prin rezonanţă a stării de tranziţie, deci a valorii termenului Rt din aceeaşi ecuaţie.

Pentru cazul ideal atît L cît şi Rt se pot calcula, iar suma valorilor obţinute se corelează cu datele experimentale găsite pentru capacitatea de reacţie a monomerilor. Practic, se corelează de obicei cu datele experimentale, doar unul din termenii ecuaţiei [2—5].

Calculul energiilor de localizare pentru capătul crescător al moleculei monomerului se poate realiza relativ simplu prin metoda orbitalilor moleculari uzînd de aproximaţia lui H ü c k e l.

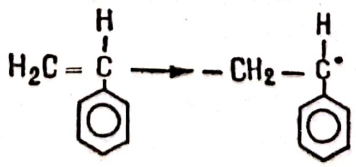
Energiile diferitelor nivele electronice într-un sistem conjugat se determină din rădăcinile ecuaţiei seculare [2—6], obţinută prin metoda minimalizării energiei pentru combinarea liniară a orbitalilor atomici:

$$|Hij - SijE| = 0 \qquad [2-6]$$

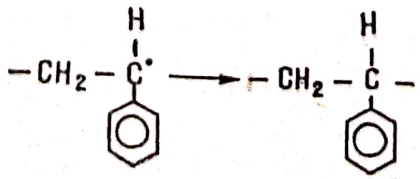
$$Hij = \int \psi i H \psi i dt \qquad [2-7]$$

$$Sij = \int \psi i \psi j dt \qquad [2-8]$$

în care: Hij — integrala de rezonanţă β, care se anulează în cazul atomilor nealăturaţi; Sij — integrală de acoperire; în cea mai simplă aproximaţie $Sij = 0$, iar $Sii = 1$. Integrala coulombiană este definită prin Hii. Drept exemplu se poate urmări polimerizarea prin radicali liberi a stirenului. Energiile de localizare a monomerului (Lm) şi extremităţii lanţului (La) se calculează prin diferenţa energiilor $\pi(E_\pi)$ ale reactanţilor şi produselor de reacţie:



[2—9]



[2—10]

Scanned with OKEN Scanner

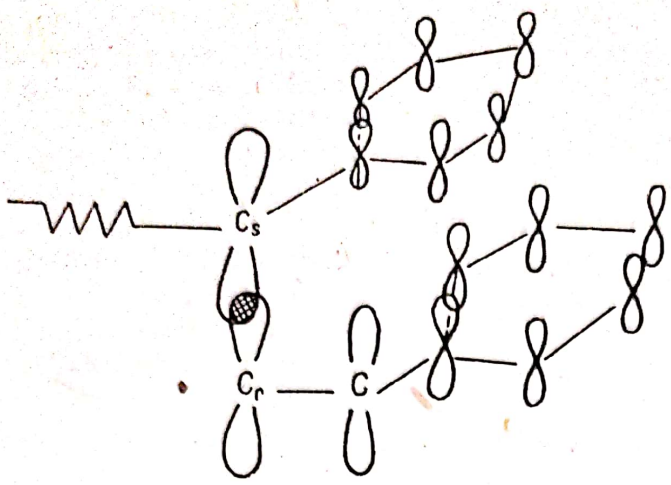


Fig. 44 Sistem π alungit în starea de tranziţie formată la polimerizarea stirenului (porţiunea haşurată reprezintă acoperirea cu integrala de rezonanţă Δβ)[13]

$$Lm = E_\pi^{II} - E_\pi^{I} \quad [2-11]$$

$$La = E_\pi^{III} - E_\pi^{II} \quad [2-12]$$

$$La + Lm = Rf - Ra - Rm = E_\pi^{III} - E_\pi^{I} \quad [2-13]$$

În cazul homopolimerizării $Rf = Ra$ şi se observă uşor că energia de localizare rezultă din $-Rm = E_\pi^{III} - E_\pi^{II}$ şi nu depinde de mecanismul polimerizării. În procesul de copolimerizare E_π^{II} are o valoare bine determinată şi în acest caz energia de localizare este funcţie a mecanismului de reacţie.

În aceste calcule nu s-a ţinut seama de influenţa mediului de reacţie, care aşa cum se va vedea în paragraful următor, prezintă o deosebită importanţă, mai ales pentru polimerizările ionice.

Metoda orbitalilor moleculari în *aproximaţia lui Hückel* se utilizează de asemenea la calculul *energiei de stabilizare* prin rezonanţă *Rt*. În acest caz formarea legăturii dintre atomii de carbon ai monomerului (*r*) şi capătul lanţului (*s*), în starea de tranziţie este privită ca un act de excitare a sistemului conjugat, care afectează nu numai capătul lanţului ci şi molecula monomerului. Starea de tranziţie pentru procesul de homopolimerizare a stirenului privită din acest punct de vedere rezultă din figura 44.

M. J. S. Dewar [15] propune teoria excitării de ordinul II, dezvoltată ulterior de K. Fukui şi colab. [16—21], referitoare la procesele de polimerizare. Considerarea formării legăturii *r—s* ca un proces de excitare, se bazează pe faptul bine cunoscut, că energia de activare a creşterii lanţului este redusă comparativ cu căldura de reacţie. Se poate astfel aproxima că starea de tranziţie este apropiată de stările de bază ale reactanţilor şi prin urmare ea poate fi privită ca suma acestora, la care se adaugă excitarea legăturii nou formate.

În cazul polimerizării radicalice T. Jonezawa [20] a calculat valoarea *Rt*, notată de el prin (Δ *Ers*):

$$(\Delta Ers) = 2\left(\sum_m^{oc^*}\sum_n^{ve^{**}} - \sum_n^{oc-N}\sum_m^{vc}\right)\frac{(ar^m)^2(b^ns)^2(\Delta\beta)^2}{Fn - Em} + \left(\sum_m^{oc} - \sum_n^{vc}\right)\frac{(a^mr)^2(bN_s)^2(\Delta\beta)^2}{Fn - Em} \quad [2-14]$$

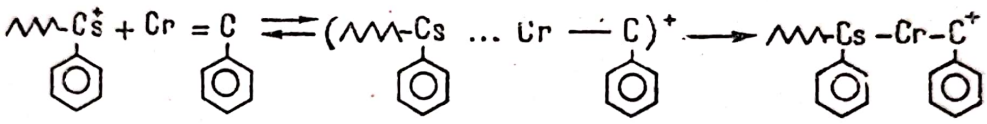
* *oc* = ocupat
** *vc* = vacant

Scanned with OKEN Scanner

în care: a, b — coeficienţi orbitali ai atomilor de carbon r şi s, aflaţi pe nivelele energetice m şi n caracterizaţi corespunzător prin energiile Em şi Fn. Indicele N se referă la nivelul energetic conţinînd electronul neîmperecheat. Pentru polimerizarea ionică, ecuaţiile se simplifică, a doua grupă de membri fiind exclusă căci toţi orbitalii sînt sau ocupaţi sau liberi:

$$(\Delta Ers) = 2\left(\sum_{m}^{oc}\sum_{n}^{vc} - \sum_{n}^{oc}\sum_{m}^{vc}\right)\frac{(a_r^m)^2(b_s^n)^2(\Delta\beta)^2}{Fn - Em} \qquad [2-14a]$$

Întrucît calculul valorii ΔErs prezintă o deosebită însemnătate pentru numeroase interpretări ale capacităţii de reacţie a monomerilor prin metoda orbitalilor moleculari este necesară clarificarea atentă a sensului fizic al ecuaţiilor [2—14] şi [2—14a]. Pentru exemplificare se utilizează adiţia moleculei de stiren la catena crescătoare a polistirenului într-un proces de polimerizare cationică:



[2—15]

Tabela 45

Schema nivelelor energetice pentru interacţiunile orbitale ce se produc la polimerizarea cationică a stirenului [13]

Nivelele energetice*					
Ion carboniu polistirenic			Stiren monomer		
n	$(a_s^n)^2$	F_n	E_m	$(b_r^m)^2$	m
7	0,0566	−2,101	−2,136	0,0208	8
6	0,1576	−1,259	−1,414	0,1250	7
5	0	−1,000	−1,000	0	6
4	0,5714	0	−0,662	0,3542	5
			+0,662	0,3542	4
3	0	+1,000	+1,000	0	3
2	0,1576	+1,259	+1,414	0,1250	2
1	0,0566	+2,101	+2,136	0,0208	1

* .... orbital „frontal"

– – $\sum_{m}^{OC}\sum_{n}^{VC'}$

— $\sum_{n}^{VC}\sum_{n}^{OC}$

Scanned with OKEN Scanner

Calculele sistemelor π, extremităţii lanţului şi monomerului prin metoda orbitalilor moleculari arată că extremitatea lanţului prezintă 7 nivele energetice pe care se pot deplasa 6 electroni, în timp ce monomerul are 8 nivele pe care se mişcă 8 electroni. Din tabela 45 rezultă schematic sensul ecuaţiei [2—14a] presupunînd că două sisteme π în starea de tranziţie se manifestă ca unul singur. Este de presupus că energia de activare necesară realizării acestui proces scade în funcţie de uşurinţa cu care electronii unui sistem sînt capabili să reacţioneze cu orbitalii vacanţi ai altuia. Cu cît este mai mică diferenţa dintre energiile electronilor unui sistem şi orbitalului vacant al altuia, cu atît interacţiunea este mai puternică şi respectiv energia de activare mai redusă.

În cazul folosirii ecuaţiei [2—14] rezultatul se obţine în unităţile $-(\Delta\beta)^2/\beta$ unde β — integrala de rezonanţă a legăturii $r—s$ din starea de tranziţie.

În continuare vom face cîteva consideraţii cu privire la parametrii numerici ai metodei Hückel pentru sistemele π electronice.

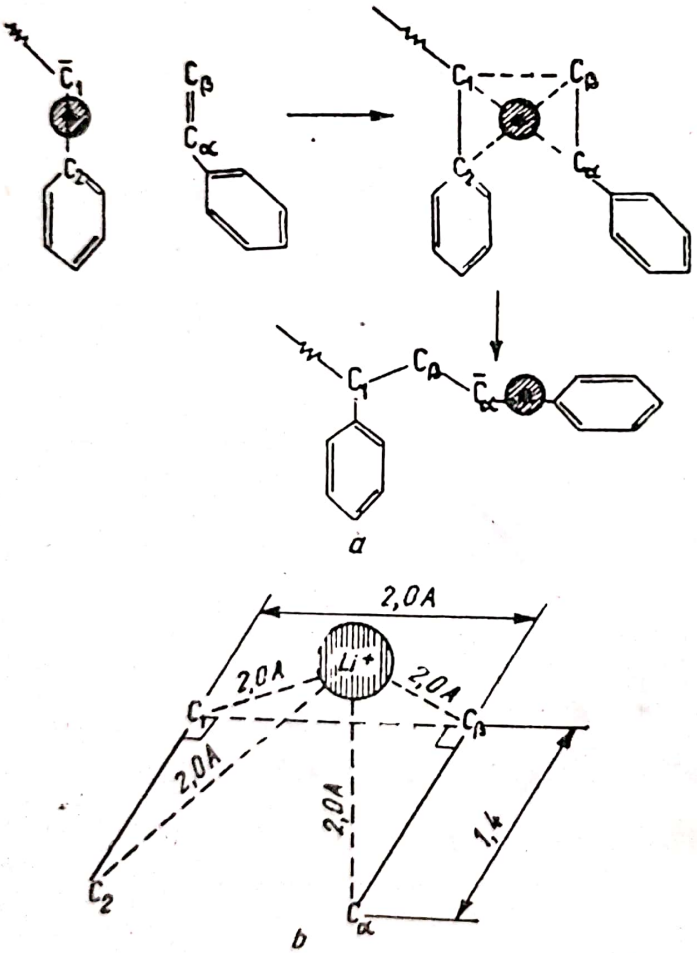


Fig. 45. a) Mecanismul propus pentru creşterea anionică prin intermediul formării complexului; b) geometria complexului stării de tranziţie: atomii de carbon C—1, C—2, C—α, C—β sînt coplanari; ionul de Li^+ se găseşte la distanţa 1,8 Å de centrul unghiului drept format de cei 4 atomi de carbon [13]

Întrucît în integrala coulombiană αx caracterizează energia unui electron izolat din cîmpul atomului ea trebuie privită ca o funcţie a electronegativităţii, hibridizării şi stării de valenţă a atomului, iar pentru moleculă, ca o funcţie a atomului. Majoritatea autorilor calculează aceste efecte, exprimînd integrala coulombiană αx prin expresia:

$$\alpha x = \alpha + k_x\beta \qquad [2-16]$$

în care α — integrala coulombiană a atomului de carbon din molecula benzenului sau etenei; β — integrala de rezonanţă pentru benzen. Integrala de rezonanţă între atomul de carbon şi heteroatomul x se exprimă prin:

$$\beta c - x = \lambda c - x\beta \qquad [2-17]$$

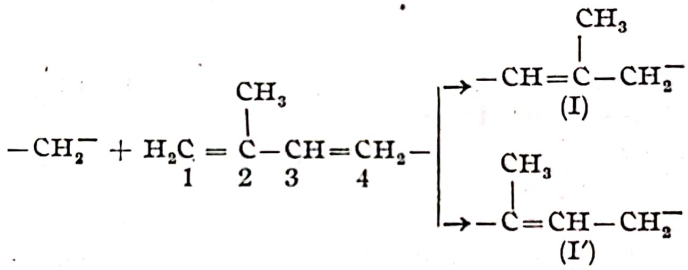
unde λ — parametru depinzînd de natura legăturii $C—x$.

Capacitatea de reacţie a monomerilor în procesul de polimerizare, realizat atît prin mecanisme radicalice cît şi ionice, a fost detaliat studiată prin

Scanned with OKEN Scanner

metoda orbitalilor moleculari pentru etapa creşterii lanţului şi de obicei făcînd abstracţie de mediul în care decurge procesul. Totuşi se cunosc cazuri, cînd s-a luat în considerare şi *contraionul* mediului în explicarea mecanismului de reacţie prin metoda orbitalilor moleculari [22, 23]. Primul sistem astfel cercetat a fost copolimerizarea stirenului (M_1) cu *p*-metilstirenul (M_2) în prezenţa contraionului Li^+ [22]. Cele patru constante ale vitezei absolute de reacţie, atunci cînd copolimerizarea acestui sistem se conduce în tetrahidrofuran se dispun în ordinea : $k_{21} > k_{11} \geqslant k_{22} > k_{12}$, care în mediu hidrocarbonat se modifică, devenind: $k_{21} = k_{11} \geqslant k_{22} = k_{12}$. Starea de tranziţie, reprezentată în figura 45 este predominant influenţată de acţiunea electrostatică (E_Q) care hotărăşte constanta vitezei de copolimerizare în mediu hidrocarbonat. Influenţa sa se diminuează însă sensibil cînd procesul se conduce în prezenţa tetrahidrofuranului şi determinant devine termenul ΔErs.

Concluziile obţinute prin acest studiu au stat la baza explicării microstructurii polimerilor izoprenului şi butadienei obţinuţi pe cale ionică. Interpretarea acestora prin metoda orbitalilor moleculari, pleacă de la calculul probabilităţilor formării a două tipuri de extremităţi a lanţului macromolecular :



[2—18]

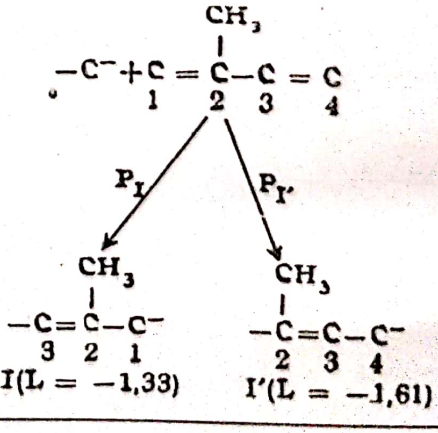
Structura I rezultă prin atacul monomerului asupra C_4, iar I' asupra C_1. Probabilităţile corespunzătoare sînt P_I şi $P_{I'}$, pentru care este valabilă ecuaţia :

$$P_I + P_{I'} = 1 \qquad [2—19]$$

Tabela 46

Valorile ΔErs în polimerizarea anionică a izoprenului

Extremitatea atacantă	$\Delta Ers(\delta = 0{,}25)$		
	s	r = 4	r = 1
I_1	1	0,79	0,68
I_2	3	0,84	0,74
I'_1	4	1,20	1,00
I'_2	2	0,96	0,84



Scanned with OKEN Scanner

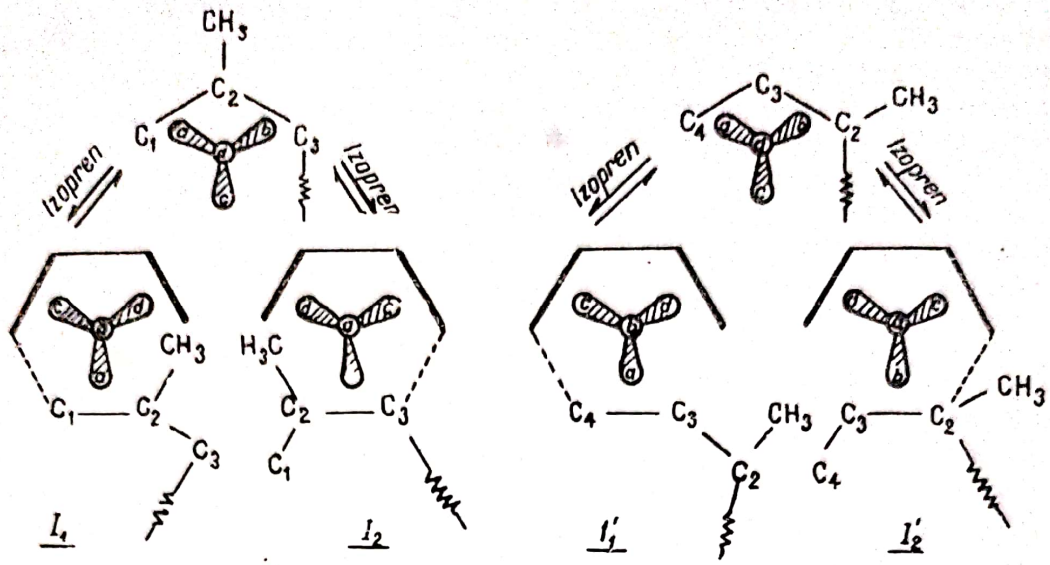


Fig. 46 Mecanismul propus pentru polimerizarea anionică a izoprenului. Stările de tranziţie I_1 şi I_1' conduc la microstructura 1,4; starea de tranziţie I_2 conduce la microstructura 3,4, iar I_2', la microstructura 1,2 [13]

Tabela 46, cuprinde valorile ΔErs, pentru toate interacţiunile posibile între I, I' şi C_4, C_1. Se constată că atacul C_4 este în oarecare măsură favorizat şi se presupune că P_I are valori cuprinse între 0,7—0,8. Dacă ΔErs nu manifestă preferinţă pentru atacul asupra C_4, $P_I = 0{,}5$; un avantaj deosebit ar prezenta $P_I = 1$.

Schemele de reacţie pentru cele două tipuri de extremităţi ale lanţului rezultă din figura 46. Probabilităţile corespunzătoare pot fi confruntate cu microstructura observată prin intermediul ecuaţiilor din sistemul [2—20].:

$$\begin{aligned} &\text{Probabilitatea microstructurii } 1,4 = P_I(P_I) + P_I\,(P_{I_1'}) \\ &\text{Probabilitatea microstructurii } 1,2 = P_{I'}\,(P_{I_2'}) \\ &\text{Probabilitatea microstructurii } 3,4 = P_I(P_{I_2}) \end{aligned} \qquad [2—20]$$

Rezultate asemănătoare s-au obţinut pentru structura polibutadienei şi pentru capacităţile de reacţie relative ale butadienei şi izoprenului [23].

2.4. INTERACŢIUNEA MONOMER-MEDIU ÎN PROCESUL DE POLIMERIZARE [24—34]

Transformarea monomerului M, în polimerul P, poate fi reprezentată prin:

$$M \rightarrow R^* \rightarrow P \qquad [2—21]$$

unde R* — sînt produse intermediare active (lanţuri în creştere). Această reprezentare nu exprimă însă interacţiunea lui M, R*, P cu mediul, care se

Scanned with OKEN Scanner

produce întotdeauna în sistemele reale. Din acest motiv, o exprimare generalizată a transformării monomerului în polimer, luînd în considerare şi interacţiunile corespunzătoare cu mediul este:

$$M(X)_i \rightarrow R(X)_j \rightarrow P(X)_k \qquad [2-22]$$

în care X, exprimă particulele mediului ce interacţionează cu moleculele monomere, centrele active ale lanţurilor în creştere şi cu unităţile structurale ale polimerului format; $i, j, k \geqslant 0$.

În cazul cînd interacţiunea chimică dintre monomer şi particulele mediului determină creşterea vitezei absolute de transformare, sau doar a vitezei relative ea poartă denumirea de activare chimică, iar monomerul respectiv chimic activat.

Activarea chimică a monomerului se poate produce prin efecte intra-, intermoleculare, sau mixte.

Prezenţa în sistem a particulelor X, aflate în interacţiune cu monomerul, nu influenţează doar capacitatea de reacţie a acestuia, ci poate determina, apariţia unui nou centru activ, capabil să reţină particule X, de unde rezultă posibilitatea modificării capacităţii de reacţie a catenelor în creştere şi favorizării unor mecanisme de polimerizare ce nu caracterizează monomerul iniţial, aflat în mediul inert.

De asemenea interacţiunile particulelor X cu monomerul iniţial şi unităţile structurale ale polimerului format modifică sensibil energia liberă de polimerizare. Astfel, dacă potenţialul chimic al unităţilor structurale, componente ale macromoleculei şi moleculelor monomere în prezenţa mediului X se notează prin μ_{PX} şi M_{MX}, modificarea potenţialului chimic în procesul de polimerizare se exprimă prin ecuaţia:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_{PX} - \Delta\mu_{MX} = \mu_P - \mu_M{}^+ + \Delta\bar{G}_X = \Delta\mu_0 + \Delta\bar{G}_X \qquad [2-23]$$

în care: μ_P, μ_M şi $\Delta\mu_0$ sînt potenţialele chimice ale polimerului, monomerului şi respectiv variaţia potenţialului chimic pentru procesul de polimerizare realizat în mediu inert; $\Delta\bar{G}_X$ — diferenţa energiilor libere ale interacţiunilor X cu unităţile structurale ale polimerului şi monomerului.

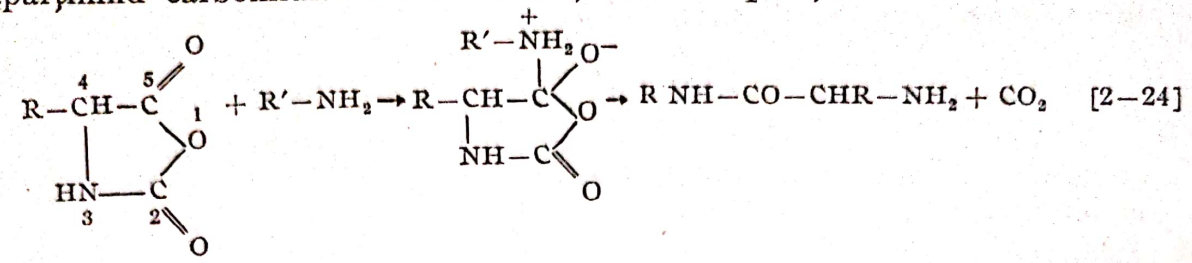
2.4.1. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intramoleculare

Un exemplu caracteristic în care se manifestă efectul intramolecular, constînd în redistribuirea densităţii electronice pe legături interne ale monomerului sub acţiunea particulelor de mediu X, poate fi considerată polimerizarea N-*carboxianhidridelor*, conducînd la formarea *polipeptidelor*. Mecanismul acestei reacţii a fost cercetat de către M. Szwarc [26].

N-*carboxianhidridele*, polimerizează uşor în prezenţa bazelor (amine, alcali, alcoolaţi alcalini ai metalelor etc.). Lucrînd în prezenţa aminelor

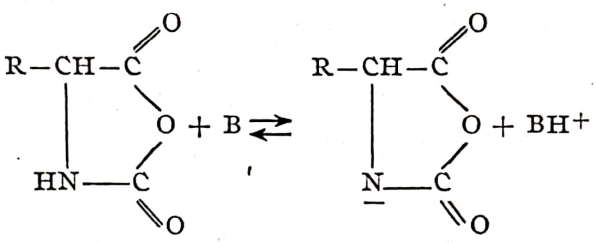
Scanned with OKEN Scanner

primare are loc atacul nucleofil al grupei aminice asupra carbonului aparținînd carbonilului monomerului, aflat în poziția 5:



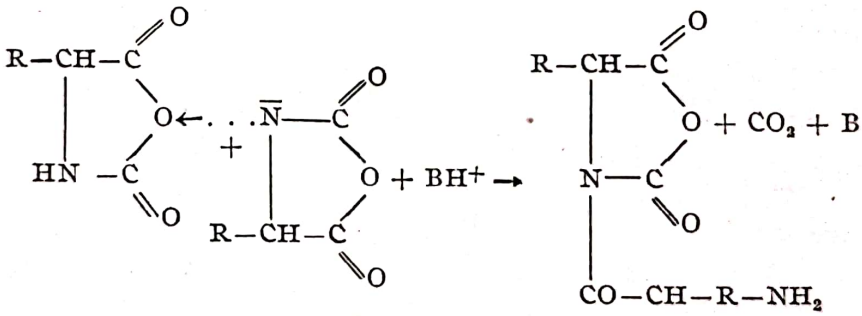
[2—24]

Creșterea lanțului se produce similar, dar cu participarea grupei aminice de la capătul lanțului macromolecular. Această schemă nu explică însă datele obținute la polimerizarea inițiată cu amine secundare, sau baze puternice. C. H. Bamford și H. Block au propus în 1961 un alt mecanism, bazat pe accepțiunea că în prezența unor baze suficient de puternice, monomerul există în două forme [27]:



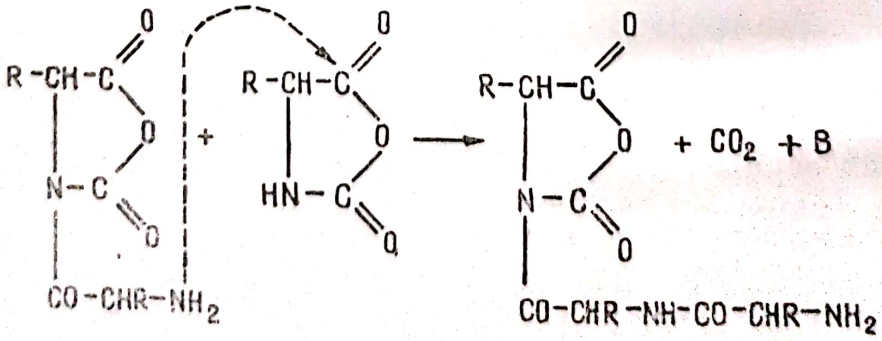
[2—25]

În acest caz, inițierea se produce atît prin forma „normală" cît și prin cea ionizată a monomerului:



[2—26]

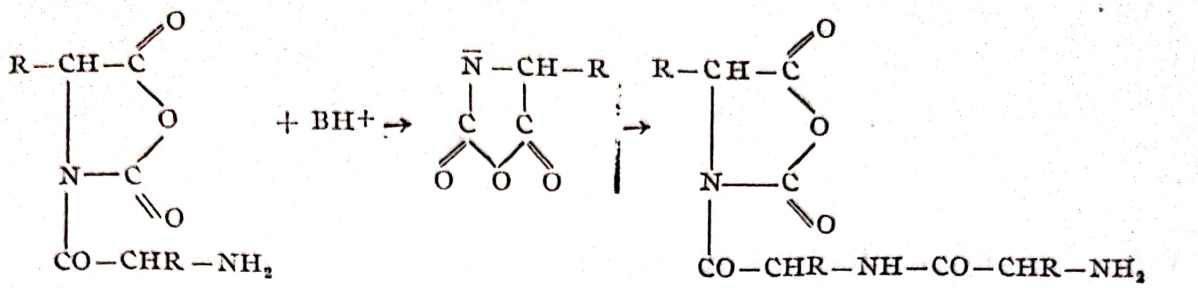
rezultă un dimer bifuncțional, a cărui grupă aminică finală atacă și se adiționează în mod similar molecula monomeră inițială:



[2—27]

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte şi ciclul poate fi atacat de către monomerul ionizat:

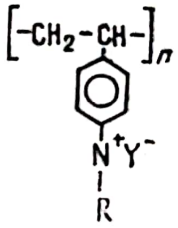


[2—28]

Utilizarea iniţiatorilor cu atomi de carbon marcaţi C^{14} a permis confirmarea acestui mecanism de reacţie şi a probat în special că în prezenţa aminelor tari creşterea lanţului, se realizează de preferinţă după reacţia [2—28].

Un alt caz interesant este acela al sistemelor în care rezultă legături suficient de stabile *monomer-activator* [30—34].

Astfel, prin reacţia 4-*vinil-piridinei* cu *halogenalchilii*, după M e n ş u t k i n, realizată în medii organice (benzen, nitrobenzen, acetonitril, dimetilsulfoxid, propenilcarbonat, metanol) la temperaturi de —5 °C, rezultă substanţe macromoleculare amorfe cu formula generală:

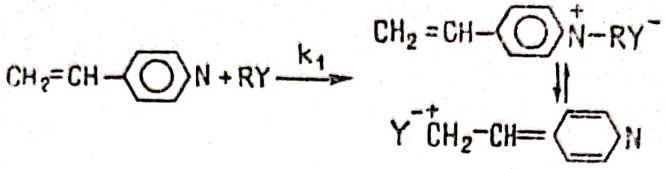


ca rezultat al *polimerizării spontane* a 4-*vinilpiridinei*. La un exces de monomer, formarea polimerului încetează odată cu consumarea halogenalchilului, iar în sistem rămîne 4-vinilpiridină nereacţionată. Această comportare evidenţiază legătura dintre formarea sării şi procesul de polimerizare, arătînd că sistemul cuprinde doar moleculele monomere care au suferit reacţia M e n ş u t k i n. Inhibitorii radicalici puternici, de natura benzochinonei, difenilpicrilhidrazilului, N-oxizilor, nu frînează procesul, nu influenţează vîscozitatea polimerilor, ceea ce permite excluderea eventualei desfăşurări radicalice a reacţiei.

Conducînd reacţia vinilpiridinei şi bromurii de etil în mediu de acrilonitril sau stiren, rezultă polimeri ce nu conţin unităţi structurale poli(acrilonitrilice) sau stirenice, monomerii corespunzători îndeplinind rol de solvenţi şi nu de agenţi de copolimerizare. Aceasta permite eliminarea ipotezei cu privire la polimerizarea după mecanisme anionice sau cationice obişnuite. Rezultă că polimerizarea 4-vinilpiridinei în aceste condiţii se pro-

Scanned with OKEN Scanner

duce după un mecanism specific, avînd la bază reacţia lui Menşutkin:



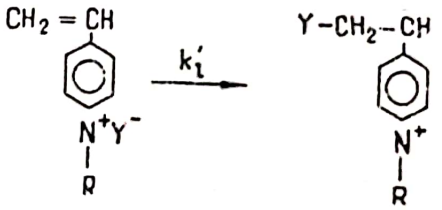
[2—29]

Viteza acestui stadiu (v_1) se exprimă prin:

$$v_1 = -\frac{dx}{dt} = k_1 x^2 \qquad [2-30]$$

în care x — concentraţia 4-vinilpiridinei şi halogenurii de alchil, care pentru simplificare s-au considerat egale.

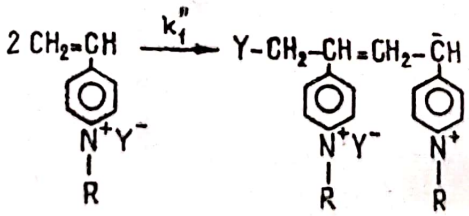
Rezultă o moleculă monomeră tip sare şi datorită apariţiei unei încărcări pozitive la atomul de azot are loc deplasarea puternică a electronilor π aparţinînd dublei legături în sensul ciclului piridinic, însoţită de creşterea puternică a caracterului electrofil. Monomerul activat adiţionează simplu chiar agenţi nucleofili slabi. Rolul unui asemenea agent îl îndeplineşte anionul:



[2—31]

Această reacţie se defineşte prin iniţiere monomoleculară [24].

O altă cale, ipotetică de formare a *zwitterionului* este iniţierea bimoleculară:



[2—32]

Viteza iniţierii monomoleculare se exprimă prin:

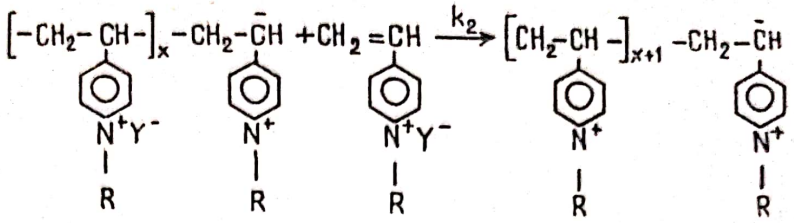
$$v_i' = k_i' m \qquad [2-33]$$

iar a celei bimoleculare este:

$$v_i'' = k_i'' m^2 \qquad [2-34]$$

Scanned with OKEN Scanner

k_1', k_1'' — constantele respective; m — concentrația monomerului activat chimic. Reacția de creștere este:



[2—35]

Viteza reacției de creștere:

$$v_2 = -\frac{dm}{dt} = k_2 nm \qquad [2-36]$$

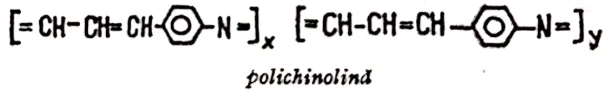
k_2 — constanta vitezei de reacție; n — concentrația lanțurilor în creștere.

Cercetarea cineticii polimerizării în funcție de natura halogenalchilului și polaritatea mediului, a arătat că polimerizarea se accelerează cu creșterea mobilității halogenului din halogenura de alchil, prin scăderea lungimii radicalului hidrocarbonat, sau trecerea de la solvenți slab polari la cei cu constantă dielectrică ridicată.

Principial identic, decurge polimerizarea și copolimerizarea heterociclurilor aromatice complex legate, bazată pe deschiderea nucleului. Astfel, încălzirea topiturilor complecșilor piridinei și chinolinei la temperaturi depășind 350 °C, respectiv 250 °C în prezența *activatorilor protonici* (HPO_3, H_2O, clorhidrați de piridină sau chinolină) conduce la formarea compușilor macromoleculari termostabili, paramagnetici, ce pot fi exprimați prin structurile:

$$[=CH-CH=CH-CH=CH-N=]_x \qquad [2-37]$$

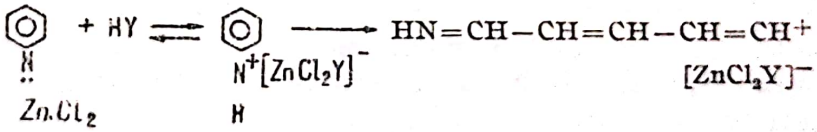
polipiridină



[2—38]

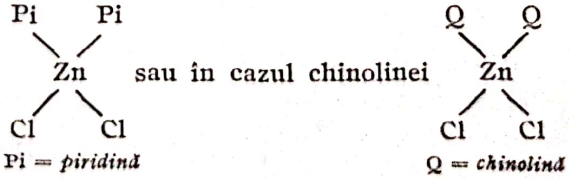
polichinolină

Studii cinetice indică ca cel mai probabil mecanism de reacție următorul [35, 36]:



[2—39]

(Pentru simplificare în această reacție s-a luat în considerare un singur nucleu piridinic legat la clorura de zinc din complexul):

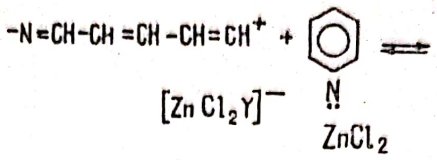


[2—40]

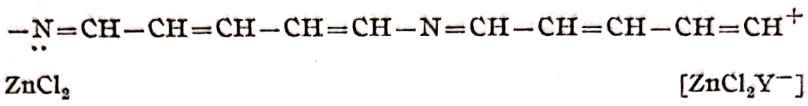
Pi = *piridină* Q = *chinolină*

Scanned with OKEN Scanner

Creşterea lanţului se realizează prin acţiunea cationului de carboniu din complexul piridinei sau chinolinei cu sarea minerală:



[2–41]

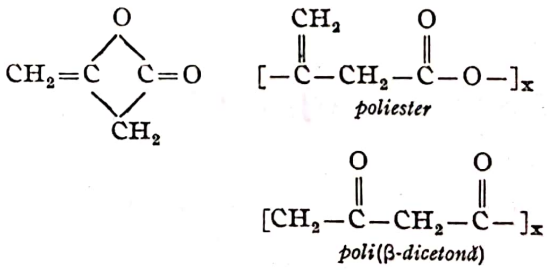


La sfîrşitul reacţiei polimerul poate fi separat din combinaţia complexă în soluţii de acizi minerali concentraţi prin precipitare cu apă.

Se observă că reacţia de creştere a lanţului este reversibilă şi deci la o temperatură dată în sistem se instaurează un grad de conversie determinat de concentraţia la echilibru a complexului monomer.

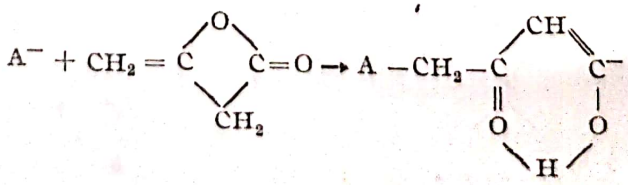
Polimerizarea piridinei şi chinolinei prin deschiderea ciclului nu se poate realiza în absenţa complecşilor ceea ce denotă că activarea chimică a acestor monomeri permite obţinerea unor compuşi macromoleculari de tip nou, imposibil de obţinut în condiţii de sinteză obişnuite.

În sfîrşit, interacţiunea monomerilor şi lanţurilor în creştere cu particulele mediului poate influenţa structura unităţilor viitorului polimer. Este posibil, ca un asemenea efect să se manifeste la polimerizarea dicetenei iniţiată cu magneziu metalic [37]. Se cunoaşte că funcţie de natura activatorului şi condiţiilor de lucru, *dicetena* poate polimeriza fie ca *poliester* [38], fie ca *poli*(β-*dicetonă*) [39]:



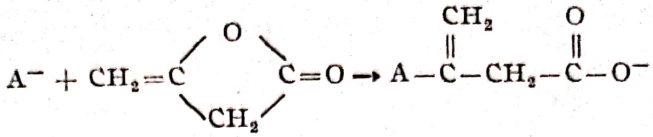
[2–42]

Prin interacţiunea dicetenei cu magneziu se formează substanţe capabile să iniţieze polimerizarea anionică a dicetenei, rezultînd un copolimer în care raportul unităţilor structurale poliesterice şi poli(β-dicetenice) este 1:1. Structura fiecărei unităţi este determinată de atacul nucleofil al grupei vinilice aparţinînd monomerului, exercitat asupra anionului în creştere:



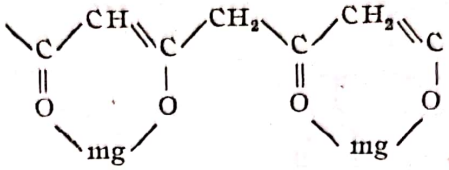
[2–43]

sau

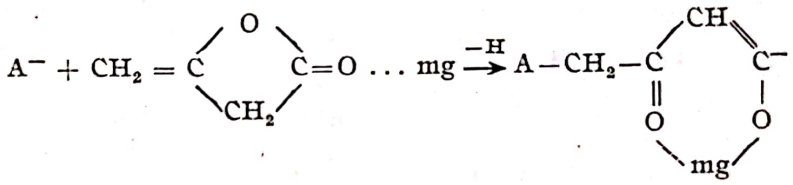


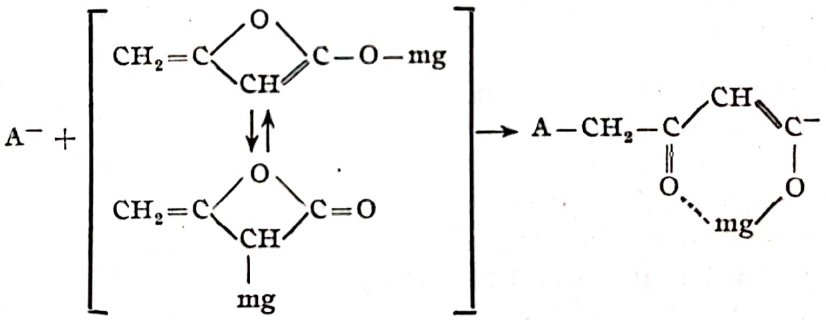
[2—44]

Totuşi cînd polimerizarea se realizează utilizînd magneziu metalic fin dispersat şi în exces, reacţia se produce cu separare de hidrogen şi formare de *polichelat*:



care prin tratare cu acid se transformă în *poli*(β-*dicetonă*). Se crede că în acest caz participă la polimerizare molecule de monomer la care se află fixat magneziul, după una din reacţiile:





[2—46]

Anionul chelat este mai stabil decît anionul format prin reacţia [2—44] şi de aceea procesul manifestă preferinţe în direcţia creerii unităţilor chelatice β-dicetonice. Cu alte cuvinte noul monomer, rezultat prin interacţiunea dicetenei cu magneziul este chimic activat pentru formarea *poli*(β-*dicetonei*).

2.4.2. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intermoleculare

Interacţiunea chimică a monomerului cu particulele mediului constă uneori în modificarea caracterului legăturilor intermoleculare dintre particulele reactanţilor, însoţită de schimbul distribuţiei şi orientării lor reciproce.

Scanned with OKEN Scanner

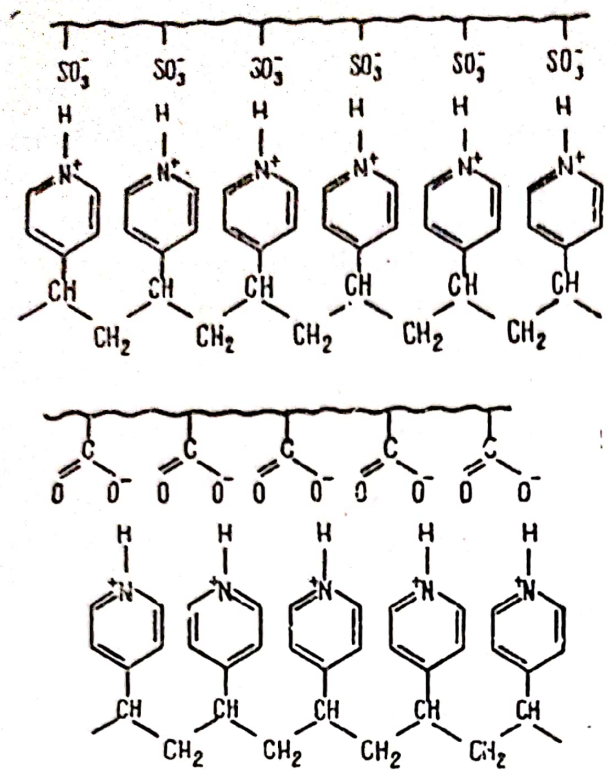


Fig. 47 Dispunerea moleculelor în stratul cristalului smectic al complexului acizilor *p*-metacrililoxibenzoic şi *p*-metiloxibenzoic [24]

Spre a ilustra efectul interacţiunii intermoleculare se poate utiliza drept model iniţierea polimerizării *acidului p-metacriloxibenzoic* iniţiată de peroxidul de benzoil, în mediu de acid *p*-cetiloxibenzoic [40]. Cu monomerul şi mediul de reacţie în raporturi echimoleculare, la temperaturi de 87—133° rezultă *cristali smectici* lichizi, a căror structură se dă în figura 47. Este evident că formarea legăturilor de hidrogen între monomer şi mediul de reacţie nu poate influenţa direct reactivitatea monomerilor din grupa vinilică. Accelerarea polimerizării şi creşterea masei moleculare este condiţionată de formarea în sistem a *„agregatelor" monomere labile*, care favorizează creşterea lanţurilor macromoleculare [41]. Nu este exclus ca dispunerea „organizată" a dublelor legături în *straturile smectice* să influenţeze mecanismul actului elementar de creştere a lanţului.

Efectul intermolecular se manifestă la polimerizarea combinaţiilor de cuplare. [42]. Se cunoaşte că ureea şi tioureea formează în prezenţa unor substanţe *cristali tetragonali* care prezintă canale tubulare cu diametru molecular, în care se acumulează molecule din substanţa organică. Unele combinaţii vinilice şi dienice înglobate în aceste canale se dispun în succesiuni liniare putînd a fi lesne polimerizate sub acţiunea electronilor rapizi sau radiaţiilor γ, Röntgen. Prin iradierea cu electroni rapizi a combinaţiilor ocluzionate ale 1,3 butadienei cu ureea sau a 2,5 butadienei cu tioureea se obţin cristali corespunzători poli (1,4 *trans*butadienei), deşi polimerizarea obişnuită a acestor monomeri, activată de radiaţii, conduce întotdeauna la compuşi steric neregulaţi. Slabele acţiuni van der Waals cu pereţii canalelor nu pot determina redistribuiri importante ale densităţii electronice în moleculele monomere. Din acest motiv polimerizarea prin adiţie 1,4 *trans* a dienelor înglobate trebuie pusă în primul rînd pe seama efectului intermolecular.

2.4.3. Activarea chimică a monomerilor prin efecte mixte intra- şi intermoleculare. Matriţe macromoleculare

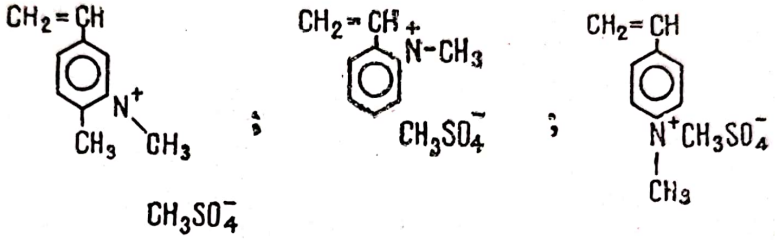
Adesea efectele intra- şi intermoleculare concurează simultan în procesul de activare chimică.

S-a arătat deja că sărurile cuaternare ale 4-vinilpiridinei şi halogenal-

Scanned with OKEN Scanner

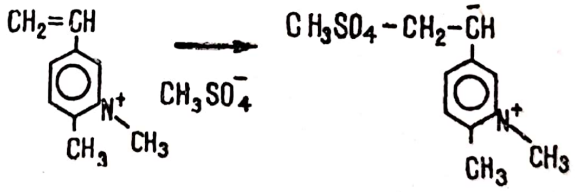
chililor polimerizează spontan în medii organice în *„statuu nascendi"*. Conform mecanismului descris este de aşteptat ca sărurile cuaternare de amoniu ale vinilpiridinelor, conţinînd dubla legătură în poziţia 5 sau 3 — mai puţin polarizate —, trebuie să prezinte tendinţe reduse de polimerizare. În adevăr polimerizarea prin interacţiunea 2 metil-5 vinilpiridinei cu bromura de etil, iodura de metil, dimetilsulfatul în solvenţi organici (acetonă, etilacetat, etc.) nu se produce. Sărurile 4- sau 2-vinilpiridinei ale căror anioni prezintă caracter nucleofil redus, la temperaturi scăzute şi în solvenţi organici, se obţin de asemenea în formă monomeră; asemenea monomeri polimerizează spontan în soluţii apoase concentrate.

V. A. Karghin şi colab. [32, 43, 44] au studiat polimerizarea spontană a 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfatului (I), 1-metil-2-vinilpiridinmetilsulfatului (II) şi 1-metil-4-vinilpiridinmetilsulfatului în apă (III):



(I) *(II)* *(III)* [2—47]

şi au găsit că CO_2, $NaHCO_3$ — aflat în echilibru cu CO_2 şi SO_2 sînt puternici inhibitori ai acestui tip de polimerizare; se exclude astfel posibilitatea iniţierii radicalice rezultatele obţinute fiind în bună concordanţă cu mecanismul anionic anterior propus şi discutat (ecuaţia [2—32]). E de aşteptat ca viteza formării centrilor activi pe această cale să fie cu atît mai intensă cu cît dubla legătură este mai puternic polarizată. În cazul 1,2 dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfatului (I) reacţia de iniţiere este de ordinul I, în acord cu ecuaţia [2—32]:



[2—48]

Curbele cinetice ale polimerizării în soluţii apoase concentrate (peste 2,5 mol/l) pînă la valori ale gradului de conversie apropiate de unitate, se încadrează bine în coordonate ale reacţiilor de ordinul I (Fig. 48) ceea ce atestă că reacţia globală, în raport cu monomerul, este tot de ordinul I. Totuşi, viteza iniţială de transformare scade brusc prin diminuarea concentraţiei iniţiale în monomer, deşi în reacţii de ordinul I acest parametru nu este o funcţie de concentraţie. În acelaşi timp se constată o micşorare puternică a vîscozităţii, deci a masei moleculare, a polimerilor. Curioasă este şi dependenţa vitezei de polimerizare de temperatură şi masa moleculară, curbele prezentînd cîte un maxim (Fig. 49, 50).

Scanned with OKEN Scanner

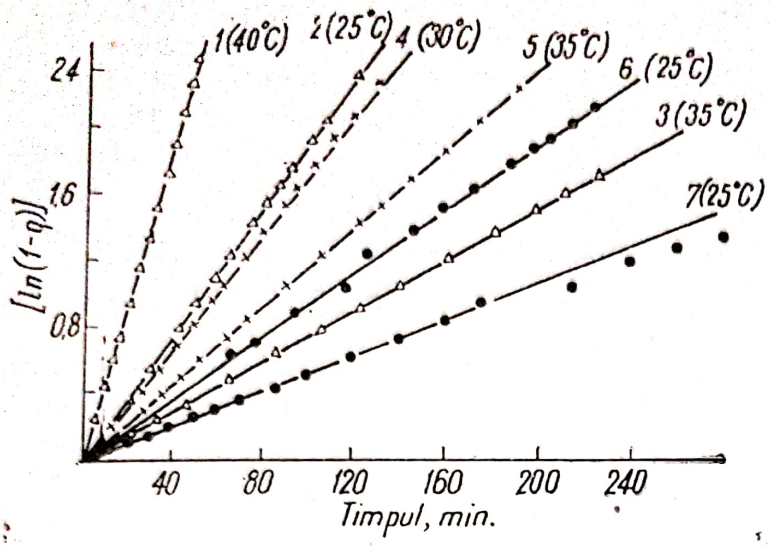


Fig. 48 Curbele cinetice ale polimerizării spontane ale sărurilor vinilpiridinice, în soluții apoase, construite în coordonate tipice pentru reacții de ordinul I: 1, 2, 3-1 metil-4-vinilpiridinmetilsulfat; 4, 5-1-metil-2-vinil-piridinmetilsulfat; 6,7-1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfat. Concentrațiile: 1—3—3,5 mol/l; 4,5—4 mol/l; 6—3 mol/l; 7—2,5 mol/l. Temperatura: 1—40°; 2,4,6,7—25°C; 3,5,—35°C [24]

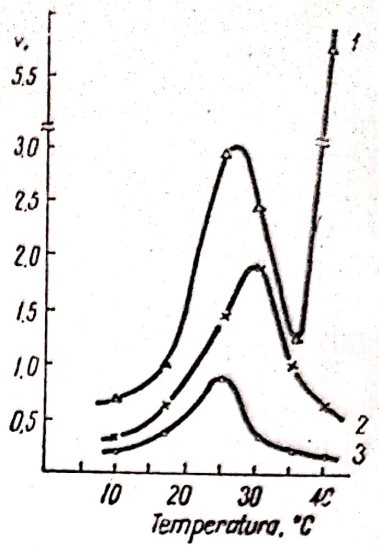
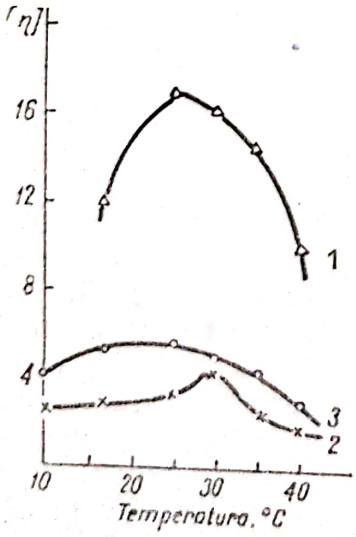


Fig. 49 Dependența vitezei inițiale a polimerizării spontane la sărurile vinilpiridinice cu temperatura:
1 — metil-4-vinilpiridinmetilsulfat;
2 — 1-metil-2-vinilpiridinmetilsulfat;
3 — 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfat; 1,2-conc. 4 mol/l; 3-conc. 3 mol/l [24]

Încercările de a corela datele experimentale cu reprezentările cunoscute ale cineticii omogene nu conduc la rezultate pozitive. Se obțin în schimb explicații dacă se admite formarea în soluții concentrate a asociațiilor moleculare monomere *„cupluri labile"*, în care probabilitatea continuării creșterii lanțului este mult mai mare comparativ cu cea din lichidul complet dezordonat. Structura ipotetică a unor asemenea asociate este redată în figura 51.



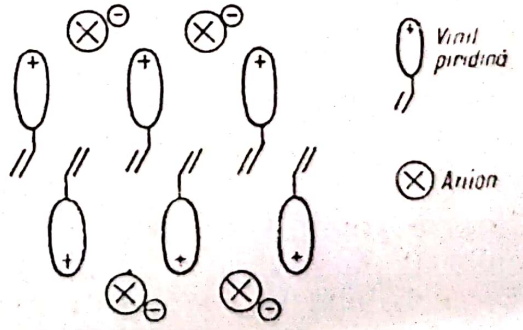


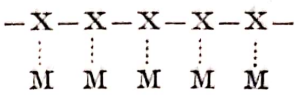
Fig. 51 Structura ipotetică a agregatului regulat, în soluție apoasă [24]

Fig. 50 Dependența viscozității polimerilor cu temperatura: 1) 1-metil-4-vinilpiridinsulfat; 3,5 mol/l; 2) 1-metil-2-vinil-piridinmetilsulfat, 4 mol/l; 3) 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetil-sulfat, 3 mol/l; viscozitatea s-a determinat în soluții 0,05 N de KBr în apă [24]

Scanned with OKEN Scanner

Se presupune că dublele legături ar forma stratificări hidrofobe, înconjurate de un strat dublu de ioni hidrataţi.

Manifestarea simultană a efectelor intra- şi intermoleculare în activarea chimică este strîns legată de polimerizarea matricială. Este de presupus că particulele activatorului X sînt chimic legate în succesiuni de dimensiuni mari şi că la adăugarea monomerului rezultă sistemul:

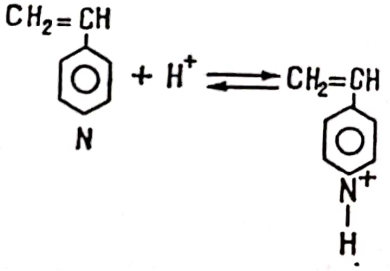


Monomerul şi matriţa se pot selecta astfel încît posibilităţile de reacţie ale monomerilor M legaţi de X să fie mai mari decît ale moleculelor monomere libere. În acest caz, pentru fiecare succesiune X*n* din moleculele activate ale monomerului va creşte lanţul M*n*.

Conform acestor concluzii a fost posibilă polimerizarea sărurilor 4-vinilpiridinei pe matriţe macromoleculare [24].

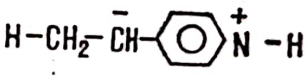
Drept matriţe, s-au utilizat *poliacizi* tari de tipul *poli(acidului stirensulfonic)*, *poli(etilensulfonic)* sau *alginic.*

Primul stadiu al reacţiei este activarea chimică a monomerului:

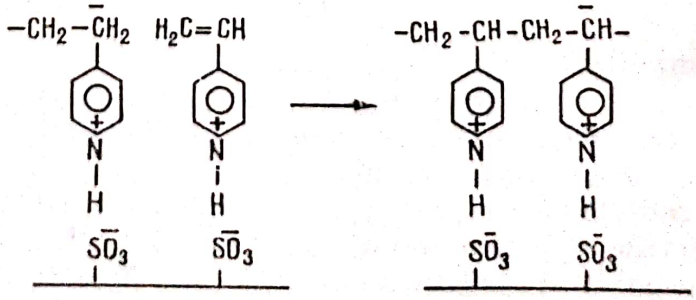


[2—49]

după care urmează iniţierea, avînd ca rezultat formarea *zwitterionului*:



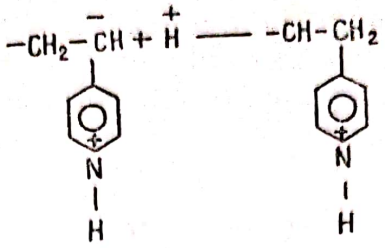
Urmează creşterea lanţului pe seama monomerului activat chimic pe catenele macromoleculare ale poliacidului:



[2—50]

Scanned with OKEN Scanner

Se presupune că întreruperea are loc prin adiția protonului la ionul în creștere:



[2—51]

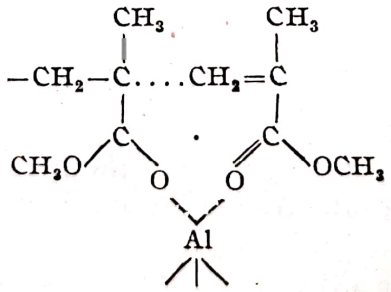
Este interesantă capacitatea deosebită a centrelor active aparținînd catenelor crescătoare de a ataca doar moleculele 4-vinilpiridinei protonizate, procesul de polimerizare astfel realizat caracterizîndu-se printr-o înaltă selectivitate.

2.4.4. Activarea chimică a monomerilor în polimerizarea radicalică

Este știut faptul că proprietățile radicalilor liberi și viteza reacțiilor radicalice depind în mică măsură de proprietățile mediului, în special de polaritatea sa. Totuși interacțiunile reciproce între cele două componente ale sistemului devin și în acest caz însemnate cînd între ele se manifestă o activitate specifică de natură chimică sau semichimică.

S-a precizat astfel [45] că introducerea donorilor protonici în sistemul stiren-2-vinilpiridină modifică sensibil compoziția copolimerilor formați prin inițiere radicalică.

De asemenea fotopolimerizarea metacrilatului de metil în prezența halogenurilor alchilice (clorură sau bromură de aluminiu) este accelerată, fapt considerat ca o consecință a efectelor de activare intermoleculară [46]. Structura ipotetică a unui asemenea complex poate fi reprezentată prin:



Electronul neîmperecheat al radicalului complexat care conform datelor RES se transferă la atomul de aluminiu, în starea de tranziție, trece apoi la monomer. Se presupune că un asemenea act elementar decurge cu mai mare probabilitate decît adiția radicalică obișnuită.

Polimerizarea radicalică în prezența compușilor capabili de complexare este una din direcțiile cele mai recente ale chimiei polimerilor. Dezvoltarea sa va conduce probabil la stabilirea unor metode de sinteză principial noi,

Scanned with OKEN Scanner

dirijate de viteza şi stereochimia proceselor radicalice. De o deosebită perspectivă sînt studiile iniţiate recent în domeniul activării chimice a monomerilor, bazate pe formarea complecşilor capabili de transfer de sarcină.

2.4.5. Mecanismul formării structurii lanţului în procesul de polimerizare [47]

Se cunoaşte că structura lanţurilor macromoleculare prezintă deosebită importanţă pentru polimerul obţinut, determinînd cristalinitatea şi implicit proprietăţile de rezistenţă.

Complecşi de tranziţie, cu structuri favorabile sintezei polimerilor stereoregulaţi, apar fie în condiţiile preorientării moleculelor monomere — înainte de a fi polimerizate, fie prin realizarea orientării în procesul de creştere.

În cazul polimerizării omogene, în mediu lichid, efectele de orientare sînt prezente în timpul procesului de creştere, în absenţa unor factori specifici regulatori, microstructura catenei ordonîndu-se datorită tendinţei macroradicalilor, macrocationilor sau macroanionilor de a lua formele cele mai stabile din punct de vedere energetic.

Preorientarea moleculelor monomere, polimerizarea în fază solidă în complecşi de canal sau în prezenţa unui adsorbant potrivit, permite atingerea unui grad înalt de *stereoregularitate.*

Orientarea moleculei monomere, în actul de creştere, necesită acţiunea unui factor specific regulator care apare prin creşterea centrelor ,,fixate'' de polimerizare — perechi ionice sau formaţiuni heteropolare, de forma:

$$—M^*—A$$

în care M* este unitatea finală a lanţului în creştere. Geometria produselor de creştere în asemenea sisteme este influenţată de ambele componente — M* şi A, caracterul şi măsura influenţei acestora fiind bine diferenţiat.

În forma cea mai generală, reacţia de creştere pe centre ,,fixe'', poate fi reprezentată printr-o schemă cuprinzînd actul coordinării monomerului cu componenta A (I), formarea unui complex tetracentrat (II) şi introducerea moleculei monomere în structura lanţului crescător (III):

$$—M^* — A \rightarrow —M^* — A \leftarrow M \rightarrow \quad [2—52]$$

(I)

$$—M^*—A \leftarrow M— \rightarrow M^*—A \quad [2—53]$$

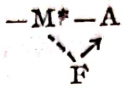
(II)

$$—M^*—A \rightarrow —M—M^*—A \quad [2—54]$$

(III)

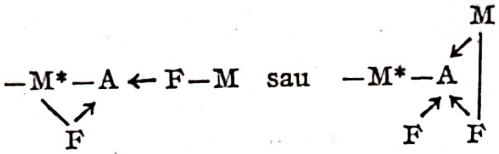
Scanned with OKEN Scanner

Influența unității finale — M* asupra structurii macromoleculei rezultate se va manifesta mai ales la monomeri polari ai căror grupe funcționale (F) ar putea interacționa cu componenta A, ca liganzi, conducînd la structuri rigidizate ale centrului „fix" de polimerizare:



(IV)

Asemenea acte nu pot fi de asemenea excluse pentru molecule monomere capabile să reacționeze cu centrul activ, cînd este posibilă apariția unui complex de coordinare cu structură mai complicată:



(V) (VI)

Pentru formarea selectivă a complecșilor intermediari caracterizați printr-o structură spațială determinată prezintă importanță natura și geometria componentei A. Rolul său este și mai mare în cazul polimerizării monomerilor nepolari cînd funcția de orientare a unității finale este limitată de factorul steric.

2.5. POLIMERIZAREA RADICALICĂ

2.5.1. Radicali liberi

2.5.1.1. Evoluția noțiunii de radical [48]

Termenul de **„radical"** s-a introdus inițial în chimie în scopul definirii grupelor de atomi ce nu suferă transformări în timpul reacțiilor chimice, manifestîndu-se într-un fel ca unități structurale independente. De la primele începuturi ale utilizării sale și pînă în prezent, această noțiune și-a modificat esențial sensul.

B e r z e l i u s privea radicalii ca elemente obișnuite, denumindu-i elemente *„imitative"*, de unde apare și justificarea încercărilor inițiale de numeroși cercetători de a obține radicali liberi făcînd uz de metodele curente de separare a metalelor din sărurile corespunzătoare.

În secolul al XIX-lea numeroși cercetători s-au preocupat de punerea la punct a metodelor de sinteză a radicalilor liberi. B u n s e n cercetînd reacția dintre zinc și clorura de cacodil, anunță în 1841 obținerea radicalului

Scanned with OKEN Scanner

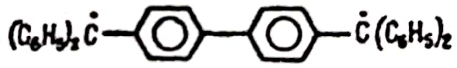
cacodil $(CH_3)_2$ As. În 1854 W ü r t z descrie reacţia sodiului cu iodura de etil cu producerea unor substanţe în stare gazoasă avînd formula empirică CH_3 şi C_2H_5; rezultatele sale erau asemănătoare cu cele ale lui F r a n k l a n d referitoare la reacţia iodurii de etil cu zincul.

Punerea la punct a metodei de determinare a masei moleculare, prin măsurarea densităţii de vapori, a indicat că radicalii obţinuţi prin metodele amintite, reprezintă de fapt dimerii corespunzători. Astfel, radicalul cacodil preparat de B u n s e n s-a dovedit a fi $(CH_3)_2$ As—As$(CH_3)_2$, iar substanţele caracterizate prin formulele empirice CH_3 şi C_2H_5 — etan, respectiv butan. Apariţia teoriei structurii a impus chimiştilor să trateze radicalii ca derivaţi ai carbonului tetravalent. Într-adevăr, la începutul secolului al XX-lea G o m m b e r g a probat că hexafeniletanul, în soluţie, se găseşte în echilibru cu produsul său de descompunere — radicalul trifenilmetil, o particulă ce conţine un atom de carbon trivalent:

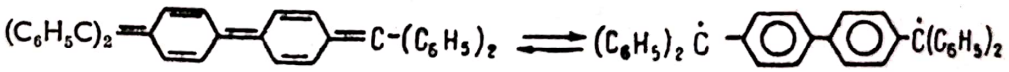
$$(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\cdot \qquad [2-55]$$

Experienţele lui G o m m b e r g au constituit începutul cercetărilor în domeniul sintezei radicalilor liberi stabili, obţinîndu-se în scurt timp numeroşi compuşi de acest tip.

După descoperirea radicalilor liberi trebuia lămurită existenţa compuşilor chimici în constituţia cărora intră doi atomi de carbon trivalenţi. O asemenea substanţă a fost sintetizată pentru prima dată în 1907 de către C i c i b a b i n, cu structura:

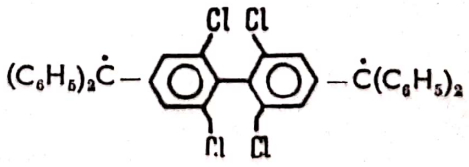


Un asemenea radical nu rezultă prin disocierea unei substanţe oarecare, cazul *monoradicalilor*, ci prin trecerea unei molecule hidrocarbonate în stare excitată de triplet:

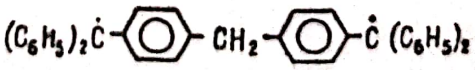


[2—56]

Ulterior s-a dovedit posibilă sinteza unor compuşi chimici pentru care starea de bază este cea *biradicalică*. Spre exemplu:



sau



Scanned with OKEN Scanner

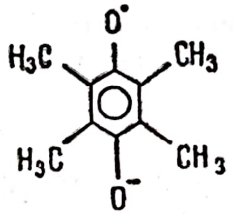
În 1925 Taylor a presupus existența radicalilor ca produse intermediare, identificate într-o serie de reacții decurgînd în fază gazoasă, iar ulterior această presupunere a fost demonstrată prin reacția pirolizei tetrametilplumbului, însoțită de eliberarea radicalilor metil care ulterior se recombină la etan:

$$(CH_3)_4Pb \rightarrow Pb + 4\dot{C}H_3 \qquad [2-57]$$

$$2\dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad [2-58]$$

Termenul de radical a putut fi corect definit abia în 1916, după delimitarea mecanicii cuantice ca știință de sine stătătoare. Lewis a formulat atunci concepția cu privire la natura bielectronică a legăturii chimice. *Actualmente radicalul liber este definit drept o moleculă sau o parte dintr-o moleculă în care starea chimică normală suferă o asemenea transformare încît în sistem apare un electron neîmperecheat.* Această definiție exclude din categoria radicalilor liberi o serie de compuși anorganici ca O_2, ClO_2, NO ce prezintă electroni neîmperecheați în starea normală de existență a legăturii chimice. Totuși acești compuși prezintă multe asemănări cu radicalii liberi și din acest motiv, adesea se tratează împreună.

În funcție de numărul electronilor neîmperecheați se poate vorbi de *mono-*, *bi-* sau *poliradicali*.

Majoritatea *particulelor radicalice* cunoscute sînt neutre din punct de vedere electric. Astfel radicalul metil $H:\dot{\underset{\ddot{H}}{\overset{H}{C}}}\cdot$, etil $H:\underset{\ddot{H}\ \ddot{H}}{\overset{H}{C}}:\dot{C}\cdot$, trifenilmetil $(C_6H_5)_3C\cdot$ etc. nu posedă încărcare electrică. Se cunosc însă și *ion-radicali*, reprezentînd particule ca $\cdot SO_3^-$, $\cdot S_2O_3^-$,  , încărcate electric.

2.5.1.2. Obținerea radicalilor liberi

Odată cu stabilirea conținutului noțiunii de radical liber a fost posibilă elaborarea metodelor de sinteză a acestor particule active, care pot fi sistematizate astăzi în două categorii principale: desfacerea legăturii covalente sub acțiuni energetice și procesele de transfer [49].

Desfacerea legăturilor covalente se poate realiza pe cale termică, fotochimică, sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie (α, β, γ, X, etc.) sau prin procese de prelucrare mecanică.

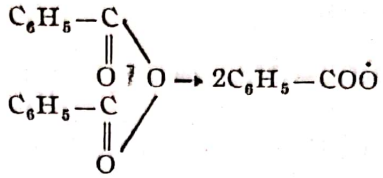
Disocierea termică produce scindarea legăturii chimice celei mai slabe din punct de vedere energetic și din acest motiv pentru inițierea formării

Scanned with OKEN Scanner

radicalilor liberi trebuie ca substanţa utilizată să prezinte legături labile, de tip peroxidic, spre exemplu:

$$R-O-O-R' \rightarrow RO\cdot + R'O\cdot \qquad [2-59]$$

Astfel în descompunerea termică a peroxidului de benzoil, actul primar este formarea a doi radicali benzoiloxi:



$$\xrightarrow{} 2C_6H_5-COO\cdot \qquad [2-60]$$

Radicalii astfel formaţi, suferă ulterior procese secundare. Principalele clase de compuşi care disociază în acest chip sînt peroxizii de dialchil şi diacil, hidroperoxizii şi peresterii.

Uneori descompunerea unui compus chimic în radicali liberi poate fi însoţită de eliminarea concomitentă a unei molecule mici, stabile. Combinaţiile azo, se descompun după acest mecanism, eliminînd o moleculă de azot:

$$R-N=N-R' \rightarrow \dot{R} + \dot{R}' + N_2 \qquad [2-61]$$

Activarea fotochimică a unei legături slabe poate ocaziona de asemenea apariţia radicalilor liberi. De cele mai multe ori un compus capabil de disociere în radicali, pe cale termică, este susceptibil şi fotodisocierilor, formînd specii active de acelaşi tip. În unele cazuri, însă, procesele termice şi fotolitice imprimă căi specifice de disociere. Astfel fotodisocierea peroxidului de benzoil în domeniul ultraviolet apropiat prezintă în locul radicalilor benzoiloxi, radicali fenil — $C_6H_5^{\cdot}$ [50].

Radicalii primari, obţinuţi prin descompunerea fotoindusă depind în genere, aşa cum a arătat H. M. Frey în cazul terţiar-butilperoxidului, de lungimea de undă a luminii incidente [51]. Reacţiile de descompunere termică a moleculelor în radicali implică energii de activare de ordinul a 30 Kcal/mol de unde rezultă că se poate utiliza ca sursă de activare radicalică doar un domeniu limitat de temperaturi. Acesta poate fi însă extins, spre temperaturi mai coborîte în cazul folosirii sistemelor fotosensibile, luînd precauţia ca lumina incidentă să nu afecteze restul sistemului.

Adesea speciile radicalice active, formate în actul primar al disocierii, suferă rapid un proces secundar, care generează un radical şi o moleculă stabilă. Astfel radicalul benzoiloxi disociază prin eliminarea unei molecule de bioxid de carbon [52, 53]:

$$C_6H_5COO\cdot \rightarrow C_6H_5^{\cdot} + CO_2 \qquad [2-62]$$

O importantă complicaţie în obţinerea radicalilor liberi este aceea a descompunerii induse. Astfel un radical format prin scindarea unui hidroperoxid poate ataca şi descompune o moleculă oarecare prezentă în mediul de reacţie. Din acest motiv, aceste reacţii sînt în mare măsură dependente de solventul

Scanned with OKEN Scanner

utilizat, viteza de formare a radicalului suferind astfel o abatere de la primul ordin. Apariția acestor efecte secundare poate fi combătută prin introducerea unui acceptor radicalic, care reacționează rapid cu forma primară a radicalului. Unii monomeri vinilici pot îndeplini ei înșiși acest rol [54]. Referindu-ne la același exemplu al radicalilor benzoiloxi și fenil, rezultați în urma descompunerii sale, reacțiile sînt:

— în prezența solventului:

$$C_6H_5COO\cdot + XH \xrightarrow{k_1} C_6H_5-COOH + X\cdot\,;\ XH = \text{solvent} \qquad [2-63]$$

$$C_6H_5^{\bullet} + XH \xrightarrow{k_2} C_6H_6 + X\cdot$$

— cu monomerul:

$$C_6H_5COO\cdot + M \xrightarrow{k_3} C_6H_5COOM\cdot \qquad [2-64]$$

$$C_6H_5^{\bullet} + M \xrightarrow{k_4} C_6H_5M\cdot$$

Pentru ca monomerul să joace el însuși rol de acceptor, trebuie îndeplinită condiția:

$$k_3,\ k_4 \gg k_1,\ k_2 \qquad [2-65]$$

Reactivitățile radicalilor față de unii monomeri rezultă din tabela 47.

Tabela 47

Reactivitățile radicalilor față de monomeri [54]

Radicalul	Temperatura °C	Reactivitatea relativă a monomerului			Literatura
		Stiren (standard)	Metacrilat de metil	Acetat de vinil	
Fenil	60	1,0	1,7	0,08	[54]
Fenil	25	1,0	1,2	—	[61]
Benzoiloxi	60	1,0	0,1	0,4	[62]
Metil	65	1,0	0,8	0,05	[63]
Polistiren	60	1,0	0,9	0,02	[64]
Poli(acrilonitril)	60	1,0	0,3	0,01	[64]

Alți radicali prezintă dimpotrivă, o stabilitate atît de avansată în mediul de reacție, încît mult timp nici n-au putut fi utilizați drept inițiatori de polimerizare. Este cazul radicalului *tritil*, preparat în anul 1900 de către M. Gommberg [55], deși analogii săi — difenilmetilul și benzilul erau apți pentru polimerizarea radicalică. Ulterior s-au găsit condiții de activare și pentru acest radical, numeroși autori raportînd obținerea compușilor săi de adiție cu diverși monomeri [56—60]. Ca activatori s-au utilizat metale de natura argintului, mercurului, sau sistemul CCl—Ag. Schema pentru

Scanned with OKEN Scanner

activarea tritilului comparativ cu a radicalului benzil, difenilmetil sau tetraclorurii de carbon, în cazul monomerilor vinilici este următoarea [60]:

$\Phi CH_2X\cdot$ (benzil)
$\Phi_2CHX\cdot$ (difenilmetil)
$\Phi_3CX\cdot$ (tritil)
CCl_4 (tetraclorura de carbon)

$$\left.\begin{array}{l}\\ \\ \\ \\ \end{array}\right\} \xrightarrow[Hg]{Ag} \begin{array}{cccc} V\cdot\uparrow & V\cdot\uparrow & V\cdot\uparrow & V\cdot\uparrow\downarrow \\ \Phi\dot{C}H_2; & \Phi_2\dot{C}H; & \Phi_3\dot{C}; & Cl_3\dot{C} \rightarrow \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow\uparrow & \downarrow \\ \Phi CH_2CH_2\Phi; & \Phi_2CHCH\Phi_2; & \Phi_3CC\Phi_3; & Cl_3CCCl_3 \end{array} \quad [2-66]$$

$$\xrightarrow{CH_2=CHR} \left.\begin{array}{l} \Phi CH_2-CH_2-\dot{C}HR \\ \Phi_2CH-CH_2-\dot{C}HR \\ Cl_3C-CH_2-\dot{C}HR \end{array}\right\} \ldots\ldots \rightarrow Polimer$$

$\cdot V$ — *verdazil*
Φ — *fenil*

Unii compuşi organici, ce se descompun greu termic sau fotolitic pot trece în radicali liberi prin bombardare în fază solidă cu radiaţii de înaltă energie (α, β, γ, X, etc.) sau prin ruperea mecanică a legăturilor. Radicalii astfel obţinuţi reprezintă surse utile pentru producerea unor polimeri reticulaţi şi grefaţi. Iradierea cu energii înalte, favorizează de multe ori formarea simultantă a speciilor active cu caracter ionic.

Toate procesele distructive menţionate, furnizează radicali liberi prin ruperea homolitică a legăturii covalente, cei doi electroni redistribuindu-se între cele două resturi obţinute prin scindare.

Radicalii pot fi produşi şi prin procese de transfer electronic proprii interacţiunilor din sistemul *red-ox*.

Reacţiile în astfel de sisteme implică transferul unui electron către sau de la un ion sau o moleculă, cu formarea ulterioară a radicalilor [65]. Astfel *ionii feroşi* sînt oxidaţi la *ioni ferici* cu apa oxigenată, conducînd la radicali liberi [66]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^-OH + \cdot OH \quad [2-67]$$

H_2O_2 reduce de asemenea ionul feric la ion feros, conform, reacţiilor:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^- \quad [2-68]$$

$$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \quad [2-69]$$

Ionul persulfat oxidează ionul feros, generînd radical-ionul sulfat [67]:

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot-} \quad [2-70]$$

Radicalii organici, apar în acelaşi mod prin reducerea unei molecule organice:

$$Fe^{2+} + ROOH \rightarrow Fe^{3+} + {}^-OH + \cdot OH \quad [2-71]$$

Energiile de activare pentru procesele red-ox se ridică în general la aproximativ 10 Kcal/mol. Din acest motiv, radicalii pot fi adesea obţinuţi din molecule organice de natura peroxizilor la temperaturi mult mai coborîte

Scanned with OKEN Scanner

decît cele la care se produce descompunerea termică cu viteză convenabilă. Atacul radicalic în sistemele *red-ox* prezintă un puternic caracter selectiv, asigurînd obținerea unor specii active primare cu structură bine definită.

Numeroase reacții radicalice, desfășurate în sisteme *red-ox* conduc la formarea radicalilor liberi utilizați ca particule active în inițierea polimerizării radicalice.

2.5.1.3. Proprietățile radicalilor liberi. Identificarea și caracterizarea lor

Ca orice compuși chimici, radicalilor liberi, le sînt caracteristice proprietăți individuale — puncte de topire determinate, spectre de absorbție proprii etc. Totuși, spre deosebire de substanțele obișnuite ei prezintă o serie de proprietăți specifice, legate nemijlocit de existența electronului neîmperecheat, ceea ce permite cu ușurință identificarea lor.

Radicalii liberi, ca particule conținînd un electron liber, neîmperecheat, se caracterizează printr-un moment magnetic constant, care conform teoriei mecanicii cuantice reprezintă $\sqrt{3}$ magnetoni Bohr. Luînd în considerare susceptibilitatea magnetică molară, exprimată prin ecuația:

$$X_M = N(\alpha + \mu_m^2/KT) \qquad [2-72]$$

în care:

$$X_M = \frac{I}{H} \cdot \frac{M}{\rho} \qquad [2-73]$$

X_m — susceptibilitatea magnetică molară; H — tensiunea cîmpului magnetic; I-intensitatea magnetizării, raportată la unitatea de volum; M — masa moleculară; ρ — densitatea; μ_m — momentul magnetic constant al moleculei; N — numărul lui Avogadro; α — momentul indus; K — constanta lui Boltzman; T-temperatura absolută.

În acest caz termenul $\mu_m^2/3KT$ din ecuația [2—72] prezintă valoare pozitivă. Întrucît valoarea componentei diamagnetice $N\alpha$, nu depășește de obicei cîteva procente din valoarea $N\mu_m^2/3KT$, X_M este pozitivă și substanța manifestă proprietăți paramagnetice.

Valoarea X (susceptibilitatea magnetică a unității de volum $= I/H$) se determină de obicei prin cîntărirea probei introdusă într-un cîmp maguetic de tensiune cunoscută și în afara acestuia. Cînd un capăt al probei se află în cîmp magnetic de tensiune H, iar altul în cîmp nul, asupra probei acționează o forță calculată cu ajutorul ecuației:

$$F = \frac{1}{2} XH^2A = g\Delta W \qquad [2-74]$$

în care: A — suprafața secțiunii transversale a probei; g — accelerația forței gravitației; ΔW — modificarea aparentă a greutății probei prin aplicarea cîmpului magnetic. Efectuînd cîntărirea amintită, ecuația [2—74] permite evaluarea cu ușurință a valorii X.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda descrisă permite determinarea concentrației în radicali liberi pînă la $10^{-3} - 10^{-4}$ mol/l, rezultate mai riguroase obținîndu-se prin rezonanța electronică paramagnetică, cînd se măsoară concentrații în radicali de ordinul 10^{-9} mol/l.

Cercetînd o probă ce conține radicali liberi, ai căror electroni neîmperecheați nu interacționează cu nuclee aromatice — eventual existente în compoziția radicalului însuși, se constată că spinii momentelor magnetice aparținînd electronilor neîmperecheați ocupă poziții diferite. În cîmp magnetic spinii și momentele magnetice se orientează fie în sensul cîmpului, fie în sens contrar. Deci în cîmp, electronii se împart în două grupe. Energia electronilor cu orientare antiparalelă va fi cu $1/2\ g\ \beta H$ mai mare, iar energia celor cu orientarea paralelă cu $1/2\ g\ \beta\ H$ mai mică, decît energia electronilor în cîmp magnetic nul (g-factor caracteristic pentru magnetismul de spin pur = 2,0023; β — magnetonul lui B o h r). Variația (ΔE) a nivelelor crește liniar cu creșterea tensiunii cîmpului (Fig. 52).

Radicalii aflați într-un cîmp magnetic constant H, supuși acțiunii unui cîmp perpendicular variabil, cu frecvența ν, atunci cînd se respectă condiția;

$$h\nu = g\beta H \qquad [2-75]$$

sufăr transferul electronilor de la nivel inferior la cel superior și invers. În primul caz se absoarbe energia corespunzătoare frecvenței ν, în cel de al doilea se iradiază.

Din ecuația lui B o l t z m a n - M a x w e l l, scrisă sub forma:

$$n_1 = n_2 e^{-\Delta E/KT} \qquad [2-76]$$

în care: n_1 și n_2 — sînt electronii pe nivelul superior și inferior, rezultă că nivelul inferior este ocupat în mai mare măsură decît cel superior și din acest motiv, trecerile de la cel inferior la cel superior sînt mai frecvente decît invers. Condițiile de rezonanță se ating fie prin modificarea tensiunii cîmpului (H) fie prin modificarea frecvenței (ν). Spectrul exprimă grafic dependența in-

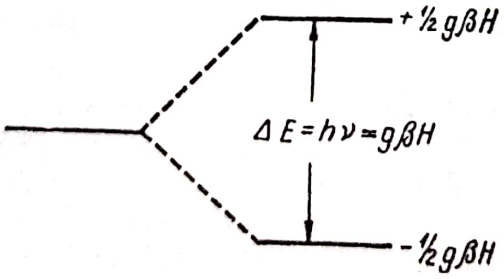


Fig. 52 Dispunerea nivelelor energetice ale electronului neîmperecheat atunci cînd nu există interacțiuni cu nucleele [70]

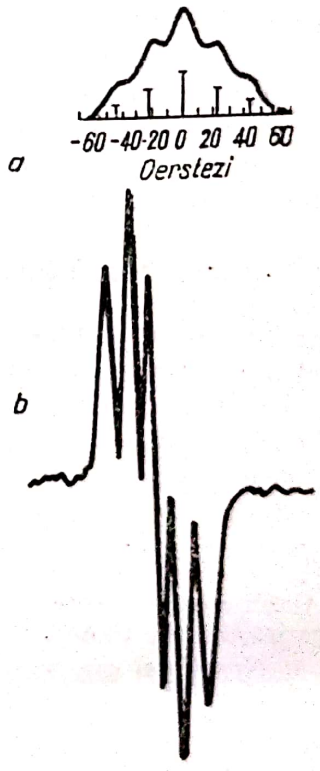


Fig. 53 Spectrele RES ale difenilpicrilhidrazilului (DPPH) în soluție benzenică: a) forma integrală; b) forma diferențială [70]

Scanned with OKEN Scanner

tensităţii absorbţiei I' (în ordonată) de H (în abscisă). În figura 53 este reprezentat spectrul de rezonanţă electronică paramagnetică al difenilpicrilhidrazilului în benzen. Adesea spectrul se înscrie ca derivata întîia sau a doua a curbei de absorbţie.

Din ecuaţiile [2—75] şi [2—76] se remarcă că pe măsura creşterii valorii H, creşte ΔE şi diferenţa dintre n_1 şi n_2 determinînd creşterea absorbţiei. Deci pentru ridicarea sensibilităţii este necesară mărirea tensiunii cîmpului şi frecvenţei de rezonanţă.

De obicei parametrii spectrului RES se determină cu uşurinţă prin compararea semnalului obţinut cu spectrul unei probe standard.

Una dintre caracteristicile spectrului RES este valoarea factorului g, care pentru majoritatea radicalilor liberi se apropie de valoarea factorului g al electronului liber. Aceasta mai ales pentru radicalii la care electronul neîmperecheat este localizat la atomii de H, C, N, O; valori diferite ale acestei mărimi se obţin atunci cînd electronul liber este fixat la S, Fe ş.a.

Factorul g, caracterizează delocalizarea electronilor şi în genere nu permite identificarea radicalilor liberi.

Dacă în compoziţia radicalului intră atomi sau nuclee posedînd momente magnetice, este posibilă interacţiunea lor cu electronul neîmperecheat producînd orientarea paralelă sau antiparalelă în raport cu cîmpul. Dacă electronul liber interacţionează cu un proton, avînd spinul nuclear $I_1=1/2$, sînt posibile două tipuri de orientare $\pm 1/2$. În genere pentru orice nuclee cu spinul I_1 sînt posibile $(2I_1 + 1)$ orientări. Momentul protonului, creează un cîmp suplimentar a cărui tensiune se suprapune sau se scade din tensiunea cîmpului exterior. Astfel electronul se va găsi într-un sistem a cărui tensiune este apropiată de cea a cîmpului exterior. În condiţiile aplicării unui cîmp de înaltă frecvenţă trecerile vor avea loc respectînd următoarea ecuaţie:

$$H_1 = \frac{h\nu}{g\beta} + \Delta H; \quad H_2 = \frac{h\nu}{g\beta} - \Delta H \qquad [2—77]$$

ΔH — cîmpul magnetic determinat de momentul protonului în punctul dispunerii electronului neîmperecheat.

În locul unei singure linii, în absenţa *„interacţiunii hiperfine"* în spectrul RES se observă două linii, iar distanţa dintre cele două nivele energetice este $2\Delta H$.

Cînd electronul liber interacţionează cu doi protoni echivalenţi, există trei posibilităţi:

Orientarea momentelor magnetice ale protonilor	Cîmpul magnetic al protonilor	Intensitatea în unităţi relative
1. ↑↑	$2\Delta H$	1
2. ↑↓ ↓↑	0	2
3. ↓↓	$-2\Delta H$	1

Prin interacţiunea electronului neîmperecheat cu trei electroni echivalenţi, spectrul se descompune în patru componente cu intensităţile 1 : 3 : 3 : 1,

Scanned with OKEN Scanner

sau în cazul a patru protoni, în cinci componente cu intensităţile 1 : 4 : 6 : 1 (Fig. 54).

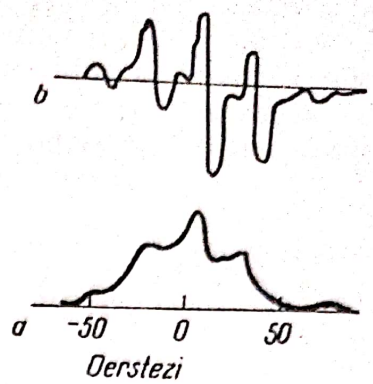
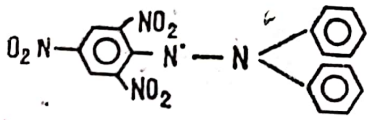


Fig. 54 Spectrele RES ale radicalilor de poli(metacrilat de metil): a) forma integrală; b) forma diferenţială
Spectrul corespunde interacţiunii electronului neimperecheat cu 4 şi 3 protoni [70]

Radicalii liberi pot fi uşor identificaţi, datorită reactivităţii lor chimice ridicate, utilizînd în acest scop substanţe simple, capabile să interacţioneze cu ei (denumite acceptori radicalici) sau beneficiind de capacitatea monomerilor de a-şi iniţia polimerizarea atunci cînd există într-un mediu generator de radicali.

Dacă radicalul liber manifestă puternice efecte de conjugare, spre exemplu cel cu nuclee aromatice, el devine mult mai stabil, absorbind lumina în domeniul vizibil al spectrului ceea ce simplifică metoda determinării concentraţiei lor. Apariţia radicalilor în acest caz se controlează uşor prin modificarea culorii specifice radicalului la trecerea într-o combinaţie stabilă (colorimetric). Metoda denumită uneori şi a acceptorului, se utilizează doar atunci cînd substanţa stabilă prezintă domeniu de absorbţie diferit de cel al radicalului liber. Un exemplu este al difenilpicrilhidrazilului:



colorat în violet şi care prin reacţie cu numeroşi alţi radicali trece în combinaţii stabile incolore.

Indicaţii importante cu privire la natura radicalilor liberi se pot obţine prin cercetări spectrometrice de masă, bazate pe ionizarea radicalilor liberi cu un fascicol de electroni şi determinarea numerelor de masă ale ionilor formaţi. Datele obţinute se utilizează la analiza compoziţiei particulelor şi stabilirea structurii lor.

Din ce în ce mai utilizate pentru caracterizarea reactivităţii radicalice, sînt metodele cuanto-chimice bazate pe definirea a doi parametrii principali — indicii valenţei libere şi energia de localizare.

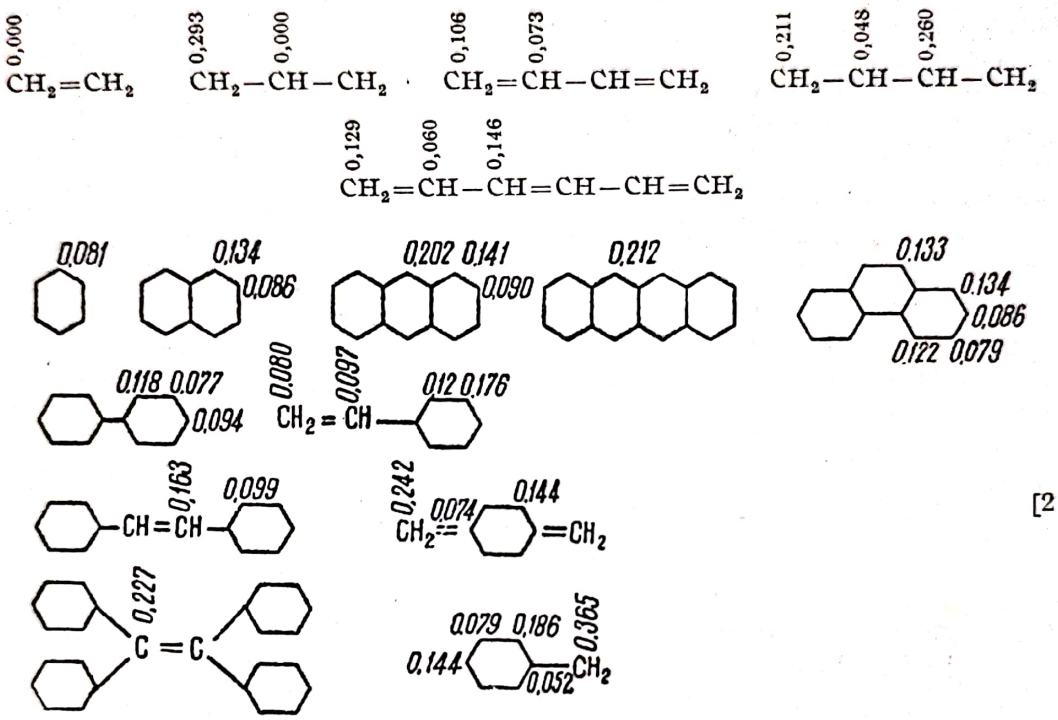
2.5.1.3.1. **Indicii valenţei libere.** În molecule cu legături conjugate, fiecare atom de carbon formează trei legături chimice (stare sp^2). Cu cît este mai mare *„gradul de dublă legare"*, cu atît *„saturarea"* atomului de carbon este crescută. Atunci cînd gradele de dublă legare ale legăturilor caracteristice atomului de carbon considerat, sînt nule, rezultă un radical, ce prezintă o valenţă liberă. Aceste consideraţii stau la baza metodei propuse de C. Coulson pentru caracterizarea reactivităţii radicalice a atomilor în sisteme conjugate [67—69]. Dacă se urmăreşte exprimarea cantitativă a gradului de dublă legare, considerînd indicele legăturilor σ nul, suma tuturor indicilor caracteristici atomului dat r caracterizează „nesaturarea

Scanned with OKEN Scanner

sa chimică" Nr. Astfel nesaturarea atomilor terminali din molecula butadienei este 0,894, iar a celor intermediari: 0,894 + 0,447 = 1,341. Din calcule teoretice rezultă că nesaturarea maximă posibilă Nmax a atomului de carbon este 1, $\sqrt{2}$ sau $\sqrt{3}$ după cum acesta este legat cu unul doi sau trei alți atomi de carbon în starea trigonală. Diferența:

$$Fr = Nmax - Nr \qquad [2-78]$$

se denumește indicele valenței libere, care pentru o serie de compuși rezultă din schema [2—79] [70]:



[2—79]

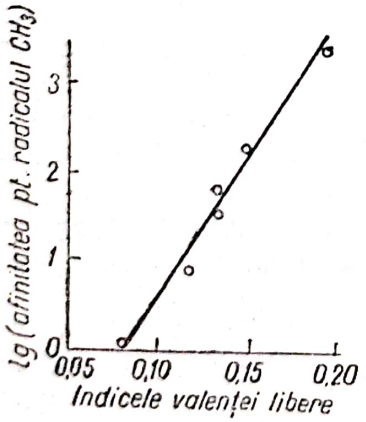


Fig. 55 Dependența logaritmului afinității hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metil, de indicele valenței libere [69]

C. Coulson [69] a arătat că logaritmul afinității hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metil, după datele lui M. Lewy și M. Szwarc [71] reprezintă o funcție a indicelui valenței libere (Fig. 55).

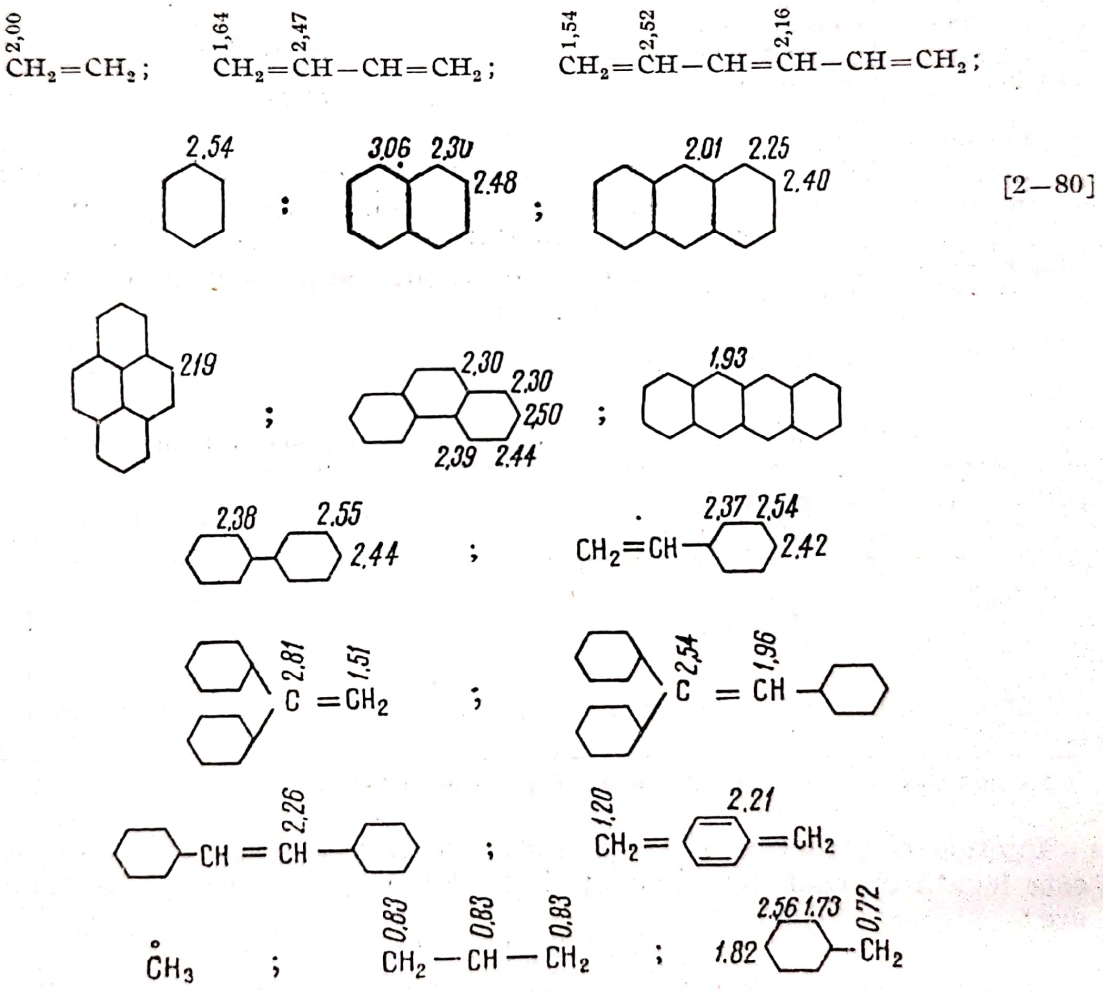
2.5.1.3.2. **Energia de localizare.** Se crede că reactivitatea radicalică a atomului de carbon în combinațiile aromatice este determinată de valoarea pierderilor energetice ale π-electronilor prin localizarea lor la un carbon dat [72]. Valoarea acestei pierderi energetice este dată de diferența dintre energiile electronilor π aparținînd moleculei și radicalului format prin localizarea unui electron π la un atom de carbon. Astfel de localizare în molecula naftalinei pentru atomii α și β reprezintă diferența dintre 10 elec-

Scanned with OKEN Scanner

troni π aparţinînd moleculei de naftalină (13,68) şi energia a 9 electroni π în radicalii corespunzători:

Partea încercuită reprezintă domeniul de delocalizare. Pentru exemplul dat, diferenţele sînt respectiv 2,30 şi 2,48 (în unităţi integrale de rezonanţă β). Cu cît este mai mică energia de localizare, cu atît este mai mare reactivitatea atomului de carbon dat. Astfel în molecula naftalinei atomul α prezintă reactivitate crescută comparativ cu cel β.

În schema [2—80] se pot urmări energiile de localizare, exprimate în unităţi β, pentru cîteva molecule:



În figura 56 este reprezentată dependenţa logaritmului afinităţii hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metilic, iar în tabela 48 a combinaţiilor vinilice faţă de acelaşi radical, de energia de localizare.

Scanned with OKEN Scanner

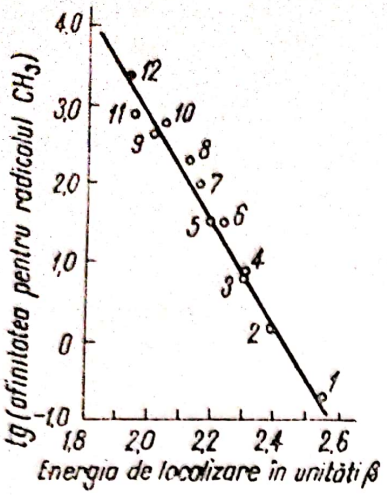


Fig. 56 Dependenţa logaritmului afinităţii hidrocarburilor aromatice de energia de localizare pentru radicalul metil [73]:

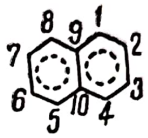
1 — benzen; *2* — difenil; *3* — fenantren; *4* — naftalen; *5* — piren; *6* — crizen; *7* — stilben; *8* — 1,2-5,6 dibenzantracen; *9*—antracen; *10*—benzantracen; *11* — 3,4 benzopiren; *12* — naftalen. Ordonata conţine 1 gk_2/nk_1 unde: n-nr. atomilor celor mai reactivi din moleculă.

M. D e w a r [74] a arătat că energia de localizare se poate calcula aproximativ din ecuaţia:

$$Lr = 2\Sigma\, Cor \qquad [2-81]$$

în care: *Cor* — coeficienţii ecuaţiei de undă a orbitalului nelegat pentru radicalul format din molecula dată, prin localizarea pe atomul *r* a unuia din cei 2 electroni *p*. Schema conţine toţi coeficienţii orbitalelor atomice vecine cu atomul *r*.

Importanţa practică a acestei metode rezultă din faptul că coeficienţii ecuaţiei de undă se determină foarte simplu. Drept model prezentăm determinarea energiei de localizare a electronului la atomul α al naftalinei:



Prin localizarea electronului la atomul 1 se formează un sistem conjugat, aparţinînd radicalului fenilalilic, ale cărui orbitale moleculare se calculează prin superpoziţia orbitalelor atomice 2pz:

$$\psi = c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5 + c_6\varphi_6 + c_7\varphi_7 + c_8\varphi_8 + c_9\varphi_9 + c_{10}\varphi_{10} \qquad [2-82]$$

Tabela 48

Afinitatea metilică a combinaţiilor vinilice şi energia de localizare [70]

	Tetrafenil etilen	Stilben (trans)	Etilen	Trifenil etilen	Stiren	Butadien	αα-difenil-etilen
$\frac{k_2}{k_1}$ *	5	55	17	46	820	1007	1590
L_M	2,42	2,16	2,000	1,96	1,704	1,644	1,514

* Constanta k_2 este raportată la un singur centru activ.

Energia electronului *W* (în unităţi integrale β) de pe orbitalul molecular este legată cu coeficienţii ecuaţiei [2—82] printr-un sistem de ecuaţii liniare:

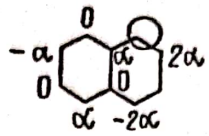
$$\begin{aligned} &Wc_2 + c_3 = 0; && Wc_3 + c_2 + c_4 = 0; && Wc_4 + c_3 + c_{10} = 0 \\ &Wc_{10} + c_4 + c_5 = 0; && Wc_5 + c_6 + c_{10} = 0; && Wc_6 + c_5 + c_7 = 0 \\ &Wc_7 + c_6 + c_8 = 0; && Wc_8 + c_7 + c_9 = 0; && Wc_9 + c_8 + c_{10} = 0 \end{aligned} \qquad [2-83]$$

Ecuaţiile [2—83], împreună cu condiţia:

$$c_2^2 + c_3^2 + \ldots\ldots + c_{10}^2 = 1 \qquad [2-84]$$

Scanned with OKEN Scanner

permit determinarea lui W şi a coeficienţilor fiecărui orbital. Pentru orbitalul nelegat $W = 0$ sistemul de ecuaţii [2—83] şi [2—84] se rezolvă elementar. Pentru coeficienţi se obţin următoarele valori:



$\alpha = 1/\sqrt{11}$ şi după formula [2—81]: $Lr = 2(\alpha + 2\alpha) = 1{,}81$. Un calcul asemănător pentru β dă valoarea $Lr = 2{,}12$. Rezultă astfel că poziţia α este mai reactivă decît β.

2.5.1.4. Reacţiile radicalilor liberi în mediu lichid

Reacţiile reciproce dintre atomi şi radicali îndeplinesc un rol important pentru o serie de transformări chimice ce decurg prin radicali liberi cum sînt polimerizarea, oxidarea, halogenarea, reacţii în care sînt răspunzători mai ales în faza întreruperii lanţurilor, atunci cînd din mediu lipsesc substanţele de inhibare. Din această cauză, de constantele vitezelor acestor reacţii depinde concentraţia radicalilor liberi şi mai ales viteza procesului înlănţuit.

Discutăm în continuare principalele tipuri de reacţii radicalice decurgînd în mediu lichid.

2.5.1.4.1. **Recombinarea atomilor în soluţie.** În fază gazoasă recombinarea atomilor se produce prin ciocniri triple între doi atomi şi o a treia particulă (moleculă, atom), care adesea dezactivează molecula excitată formată din atomi. În soluţie cea de a treia particulă, reprezentînd molecula solventului, este prezentă întotdeauna, iar viteza recombinării atomilor este limitată de difuzia sa. Constantele vitezei de recombinare a atomilor de hidrogen, brom şi iod sînt extrem de apropiate şi variază în limitele $1—3 \cdot 10^{10}$ l/mol.s (Tabela 49/. Întrucît în fiecare act elementar al recombinării dispar doi atomi şi rezultă o singură moleculă, în condiţii staţionare:

$$v_1 = 2k[x]^2 \qquad [2-85]$$

în care:

v_1 — viteza de iniţiere; k—constanta vitezei de recombinare; $[x]$- concentraţia în radicali liberi.

Constanta vitezei de difuzie este legată de coeficientul de difuzie prin ecuaţia [2—86] [75]:

$$k_D = 4\pi\sigma DN/1000 \qquad [2-86]$$

unde: σ — diametrul particulei ce difuzează (cm); N — numărul lui Avogadro; D- coeficientul de difuzie cm^2/s; k_D se exprimă în $l/mol.s^{-1}$.

Utilizînd ecuaţia lui Stockes-Einstein:

$$D = KT/3\pi\eta\sigma \qquad [2-87]$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 49

Constantele vitezelor de recombinare ale atomilor în soluţie [77]
$(0 = 4{,}57 \cdot T/1000)$

Atomul	Solventul	t°C	lg(2k)	Metoda
H	H_2O; pH = 3	25	10,08	IR
H	H_2O; pH = 0,4—3	25	10,415	IR
H	H_2O; pH = 0,1—1,0	25	10,48	IR
H	H_2O; pH = 2	25	10,30	IR
Br	CCl_4	25	10,6	FM*
I	CCl_4	15—35	14,40—5,6/0	MS**
I	CCl_4	25	10,06	FM
I	CCl_4	25—50	12,49—3,2/0	FM
I	CCl_4	25	10,64	FM
I	CCl_4	25	10,30	FM
I	$n\text{-}C_6H_{14}$	15—35	12,20—2,4/0	MS
I	$n\text{-}C_6H_{14}$	25	10,30	MS
I	$n\text{-}C_6H_{14}$	25	10,64	MS
I	$n\text{-}C_6H_{14}$	25	10,56	MS
I	$Cl_2C{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$	15—35	12,50—3,3/0	MS

* Metoda Flesch
** Metoda sectorului

k_D se poate exprima în funcţie de viscozitate:

$$k_D = 8RT/3000\,\eta \qquad [2-88]$$

Conform acestei relaţii produsul $k_D\sigma\ T^{-1}$, pentru diferiţi solvenţi trebuie să fie constant. Astfel în cazul atomilor de iod, la temperatura de 25° şi funcţie de solvenţi, el ia următoarele valori: în $n\text{—}C_6H_{14}$ — $1{,}29 \cdot 10^5$; în CCl_4 — $2{,}22 \cdot 10^5$, iar în C_4Cl_6 — $6{,}15 \cdot 10^5$. Întrucît viscozitatea mediului depinde de dimensiunile şi forţele de interacţiune între molecule şi solvent, iar coeficientul de difuzie este determinat de interacţiunea particulă difuzată — moleculă de solvent, ecuaţia lui S t o c k e s - E i n s t e i n conduce la valori aproximative pentru difuzia atomilor în medii lichide [76].

2.5.1.4.2. **Disproporţionarea şi recombinarea radicalilor.** Radicalii alchilici pot interacţiona pe două căi — *prin recombinare*, generînd legături de tip C—C sau prin *disproporţionare*, ceea ce implică deplasarea unui atom de hidrogen de la un radical la altul şi transformarea lor în două molecule stabile, una de tip olefinic, cealaltă parafinică:

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + 80{,}5\ \text{Kcal/mol} \qquad [2-89]$$

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \rightarrow CH_4 + CH_2 = CH_2 + 64\ \text{Kcal/mol} \qquad [2-90]$$

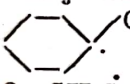
S-a constatat, în cazul radicalilor alchilici că raportul dintre cele două tipuri de reacţii, în fapt raportul constantelor de viteză k_d/k_r* variază în limitele 0,1—1 (Tabela 50). Diferenţa dintre energiile de activare ale

* k_d, k_r — constanta vitezei de disproporţionare, respectiv recombinare

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 50

Raportul dintre disproporționarea și recombinarea radicalilor cu valanță liberă la atomul de carbon [77]
$(\theta = 4{,}57 \cdot T/1000)$

Radicali	Solvent	t°C	$\lg k_d/k_r$
$CH_3^{\cdot} + {\cdot}C_2H_5$	n-C_7H_{16} + $CH_2=CHC_6H_5$	−75−100	$\bar{2}{,}416-0{,}40/\theta$
$CH_3^{\cdot} + .C_2H_5$	$(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$	0	$\bar{2}{,}875$
$CH_3^{\cdot} + .C_2H_5$	$HO-CH_2-CH_2-OH$	0	$\bar{2}{,}965$
$2C_2^{\cdot}H_5$	$(CH_3)_2-CHCH_2C(CH_3)_3$	65	$\bar{1}{,}16$
$2C_2^{\cdot}H_5$	$(CH_3)_2-CHCH_2C(CH_3)_3$	0	$\bar{1}{,}25$
$2C_2^{\cdot}H_5$	$C_6H_5-CH_3$	0	$\bar{1}{,}27$
$2C_2^{\cdot}H_5$	$(CH_3)_2-CHOH$	0	$\bar{1}{,}305$
$2C_2^{\cdot}H_5$	$HO-CH_2-CH_2-OH$	0	$\bar{1}{,}415$
$2C_2^{\cdot}H_5$	$HO-CH_2-CH_2-OH$	65	$\bar{1}{,}38$
$2C_2^{\cdot}H_5$	fază gazoasă	0	$\bar{1}{,}115$
$2C_2^{\cdot}H_5$	n-C_7H_{16}	−75−99	$\bar{2}{,}94+0{,}37/\theta$
$2C_6H_5(CH_3)_2C^{\cdot}$	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	20−60	$\bar{2}{,}73$
2-ciclo $C_6H_{11}^{\cdot}$	ciclo C_6H_{12}	23	0,04
$2CH_3-\dot{C}H-OH$	H_2O	23	$\bar{1}{,}40$
	ciclo $C_6H_{11}-OH$	25	0,30
$2-CH_2\dot{C}(CH_3)-COOCH_3$	$CH_2=CH(CH_3)-COOCH_3$	0−60	1,99−2,26/θ

disproporționării și recombinării, în cazul radicalilor discutați ($CH_3^{\cdot}$ și $C_2H_5^{\cdot}$) este 0,4 Kcal/mol; prin trecere în stare solidă $\lg k_d/k_r$ nu mai depinde de temperatură [78].

Radicalii oxialchilici formează prin recombinare dioli, iar prin disproporționare alcooli și combinații carbonilice:

$$2CH_3-\dot{C}H-OH \begin{cases} \xrightarrow{k_r} CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3 \\ \xrightarrow{k_d} CH_3-CHO + CH_3-CH_2-OH \end{cases} \qquad [2-91]$$

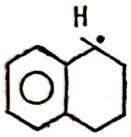
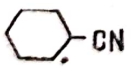
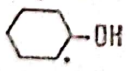
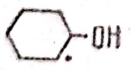
Prin metode cinetice este posibilă determinarea constantelor globale ale vitezei reacțiilor reciproce ale radicalilor alchilici precum rezultă din tabela 51, în care se prezintă valorile $\lg 2k$ în care $k = k_d + k_r$.

Din tabelă se remarcă că radicalii $C_2H_5^{\cdot}$, $(CH_3)_3C^{\cdot}$, $C_6H_5CH_2^{\cdot}$, $CH_3\dot{C}HOH$, reacționează reciproc avînd constante ale vitezei de reacție foarte ridicate $1-5 \cdot 10^9$ 1/mol.s, apropiate de constantele vitezelor de difuzie ale radi-

Scanned with OKEN Scanner

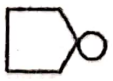
Tabela 51

Constantele globale ale vitezei de reacție între radicalii cu valență liberă la atomul de carbon [77]

Radicalul	Solventul	t°C	lg(2k)	lg(2A	E Kcal/mol	Metoda
1	2	3		5	6	7
$\dot{C}_2H_5$	C_2H_6	—140 —170	0,51 (30°)	10,11	0,83	IR
$CH_3(CH_2)_3\dot{C}H_2$	n-C_5H_{12}	25	9,30	—	—	MS
$C_6H_5\dot{C}H_2$	C_2H_5OH+ $(CH_2OH)_2-CHOH$	25	7,60	—	—	IR
$C_6H_5\dot{C}H_2$	parafină	23	7,90	—	—	FM
$C_6H_5\dot{C}H_2$	$C_6H_5CH_3$	25	9,91	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$	$CHCl_3$	24	7,845	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$	$CH_2=CHOCOCH_3$	25	8,025	—	—	CNS*
$\dot{C}Cl_3$	$CH_2=CHOCOCH_3$	25	7,725	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$	$CHCl_3$	25	8,21	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$	$CH_2=CHOCOCH_3$	25	8,00	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$		25	8,00	—	—	CNS
	RH		6,85	—	—	MS
$C_6H_5\dot{C}HCH_3$	RH	60	8,30	—	—	CNS
$CH_3(CH_2)_4CH=CH-\dot{C}H$	RH	25	7,18	—	—	CNS
$C_2H_5OCO(CH_2)_7CH=CH-\dot{C}H$						
$CH_2=C(CH_3)(CH_2)_3\dot{C}(CH_3)=$ $=CH-\dot{C}H-CH_2$	RH	25	8,415	—	—	CNS
$CH_2=(CH_3)C(CH_2)_3CH_3C=CH$						
$(CH_3)_3\dot{C}$	ciclo C_6H_{12}	25	9,30	—	—	MS
$C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$	RH	60	6,70	—	—	CNS
$(CH_3)_2\dot{C}CN$	C_6H_5Cl	60	8,30	—	—	CNS
$(CH_3)_2\dot{C}CN$	C_6H_6	25	9,64	—	—	RES
	C_6H_6	25	9,64	—	—	RES
$CH_3-\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,04	—	—	IR
$CH_3-\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,15	—	—	IR
$CH_3-\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,30	—	—	IR
	RH	25	8,53	—	—	IR
	RH+$CH_2=C(CH_3)_2$	25	8,32	—	—	IR

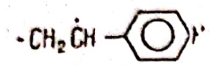
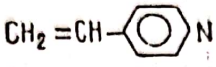
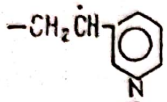
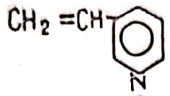
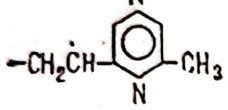
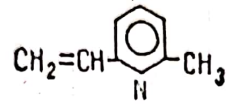
Scanned with OKEN Scanner

Tabela 51 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
$(C_2H_5)_2\dot{C}OH$	$(CH_3)_2CHOH$	25	7,77	—	—	FM
$-CH_2-\dot{C}H_2-$	C_6H_6	83	9,02	—	—	MS
$-CH_2-\dot{C}H_2$	C_2H_2	−20	8,66	—	—	MS
$C_6H_5\dot{C}HCH_2-$	$CH_2=CHC_6H_5$	0−25	6,45	8,505	2,8	CNS
$C_6H_5\dot{C}HCH_2-$	$CH_2=CHC_6H_5$	28	6,78	—	—	CNS
$C_6H_5\dot{C}HCH_2-$	$CH_2=CHC_6H_5$	15−25	6,48 (25°)	8,505	2,8	CNS
$C_5H_5\dot{C}HCH_2-$	$CH_2=CHC_6H_5$	0−60	7,86 (60°)	9,27	2,4	MS
$p\text{-}CH_3OC_6H_4\dot{C}H_2-$	$CH_2=CHC_6H_4OCH_3$	0	6,25	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	25−60	6,55	—	—	MS
$-CH\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	30−60	6,63 (30°)	10,45	5,3	MS
$-CH_2\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	28	8,00	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	6,92	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	8,52	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	4,255	—	—	MS
$-CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	30−60	7,39 (30°)	9,41	2,8	MS
$-CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	24−50	7,82 (24°)	8,555	1,0	MS
$-CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	28	7,41	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}(CH_3)COOC_3H_7$	$CH_2=C(CH_3)COOC_3H_7$	30	7,65	—	—	MS
$-CH_2\dot{C}(CH_3)COOC_4H_9$	$CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$	28	8,255	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$	$CH_2=C(CH_3)CO_2C(CH_3)_2$	20−90	7,15 (30°)	7,95	1,1	MS
$-CH_2\dot{C}(CH_3)-CH(CH_3)_2$	$CH_2=C(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$	30	7,08	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCl$		25−55	9,07 (30°)	12,115	4,2	MS
$-CH_2\dot{C}H-CN$	$HCON(CH_3)_2$	13−40	6,26	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCN$	$HCON(CH_3)_2$	0−60	7,90 (60°)	—	—	MS

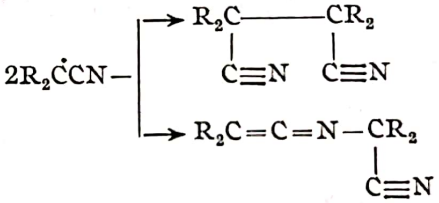
Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 51 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
$-CH_2\dot{C}HCN$	$HCON(CH_3)_2$	60	8,89	—	—	MS
$-CH-\dot{C}HCN$	$CH_2=CHCN$	25	7,09	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCONH_2$	H_2O	25	7,16	—	—	MS
$-CH_2\dot{C}HCONH_2$	H_2O	10—40	7,21 (30°)	10,11	4,0	MS
		25	6,48	—	—	CNS
		25	7,52	—	—	MS
		25	6,95	—	—	CNS

* CNS — Cinetica nestaționară a reacțiilor înlănțuite.

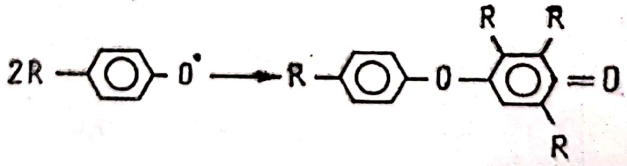
calilor [79—84]. Radicalii cu azot, de tipul $R_2\dot{C}CN$ adiționează reciproc cu formarea legăturilor C—C, sau C—N [85]:



[2—92]

În cazul *radicalilor tetraalchilici, cumilici, triclormetilici*, reacțiile reciproce decurg în condițiile unor constante ale vitezelor de reacție sensibil mai mici comparativ cu ale vitezelor de difuzie.

Radicalii hidroxilici ($HO\cdot$) se recombină cu viteze comparabile cu ale difuziei (Tabela 52), iar cei fenoxilici substituiți în pozițiile 2, 4, 6 dimpotrivă reacționează mult mai lent, reacția fiind în principal de *tip „cap-coadă"*:



[2—93]

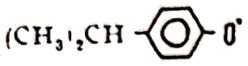
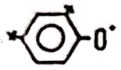
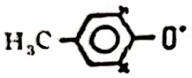
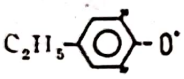
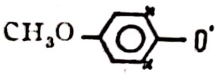
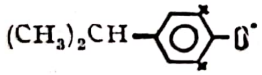
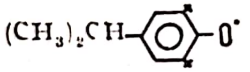
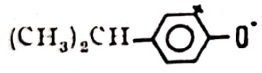
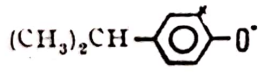
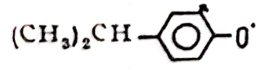
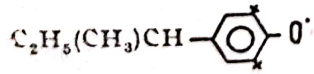
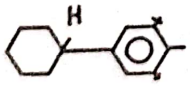
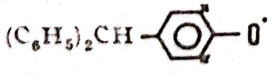
Radicalul hidroperoxidic $HOO\cdot$, prezintă proprietăți amfotere și în soluții apoase, în funcție de *pH*, se găsește în mai multe forme: $HOO\cdot$, O_2^- și $H_2O_2^{\cdot+}$. La $pH \geqslant 5$ echilibrul:

$$HO_2^{\cdot} \rightleftarrows H^+ + O_2^- \qquad [2—94]$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 52

Recombinarea radicalilor HO· și RO· [77]

Radicalul	Solventul	t°C	lg(2k)	lg(2A)	E Kcal/mol	Metoda
HO·	H_2O; $pH = 7$	25	9,9	—	—	MRC*
HO·	H_2O; $pH = 0,4-3$	25	10,08	—	—	IR
$(CH_3)_3CO$·	CCl_4	10—55	8,32	8,32	0	MS
C_6H_5O·	H_2O	20	9,03	—	—	FM
	ciclo-C_6H_{12}	25	0,92	—	—	Cinetică
p-HOC_6H_4O·	H_2O; pH = 7	25	9,34	—	—	IR
	parafină	20	7,60	—	—	FM
	CCl_4	20	8,48	—	—	FM
	CCl_4	20	7,42	—	—	FM
	$CHCl_3$	—30	5,70	—	—	RMN
	C_6H_6	10—50	0,41 (10°)	5,24	6,23	Cinetică
	ciclo-C_6H_{12}	10—50	0,75 (10°)	4,91	5,50	Idem
	p-$CH_3OC_6H_4OH$	10—50	0,55 (10°)	6,13	7,20	Idem
	C_6H_5CN	10—50	0,70 (10°)	7,02	8,16	Idem
	C_6H_5Cl	10—50	0,50 (10°)	5,88	6,94	Idem
	C_6H_6	10—50	1,78 (10°)	5,22	7,04	Idem
	C_6H_6	10—50	0,10 (10°)	6,23	7,93	Idem
	ciclo-C_6H_{12}	25	0,62	—	—	Idem

* MRC — metoda reacțiilor concurente

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 52 (continuare)

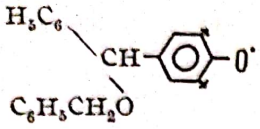
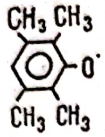
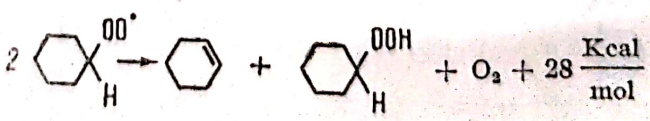
Radicalul	Solventul	t°C	lg(2k)	lg(2A)	E Kcal/mol	Metoda
	ciclo-C_6H_{12}	25	0,145	—	—	Idem
	parafină	25	9,00	—	—	FM
	$H_2O + C_2H_5OH$	25	9,20	—	—	FM

Tabela 53

Reacțiile de recombinare ale radicalilor peroxidici

Tipul de radical	Reacția	Literatura
Peroxidic terțiar	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow (ROOOOR) \rightarrow 2\overline{R}O^{\cdot} + O_2$ $2\overline{R}O^{\cdot} \rightarrow ROOR$	[88]
	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow ROOR + O_2$ $2RO_2^{\cdot} \rightarrow 2RO^{\cdot} + O_2$	[77]
	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + 2\overline{R}O^{\cdot} \rightarrow ROOR$ $2RO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + 2\overline{R}O^{\cdot} \rightarrow 2RO^{\cdot}$	[88]
Peroxidic secundar	$2R_2CHOO^{\cdot} \rightarrow R_2C{=}O + R_2CHOH + O_2$	[90]
	$2R_2CHOO^{\cdot} \rightarrow (R_2CHOOOOCHR_2) \rightarrow R_2C{=}O + R_2CHOH + O_2$	[91]
	$2R_2CHOO^{\cdot} \rightarrow (R_2CHOOOOCHR_2) \rightarrow R_2C{=}O + R_2CHOH + O_2$	[91]
	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow (ROOOOR) \rightarrow 2\overline{R}O^{\cdot} + 3O_2$	[92]
	$RO_2^{\cdot} \rightarrow$ ruperea legăturii C—C	[93]
	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow$ ruperea legăturii C—C	
		[93]

Scanned with OKEN Scanner

este deplasat spre dreapta [86], iar la $pH \leqslant 2$ spre stînga, cînd se desfășoară reacția de disproporționare:

$$HO_2^{\cdot} : HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + H_2O_2 \qquad [2-95]$$

Este interesant de relevat că reacția de transfer electronic dintre 2 ion-radicali O_2^{-} se desfășoară mai rapid, decît reacția adiabatică, bazată pe transferul atomului de hidrogen între doi radicali $HO_2^{\cdot}$ cu caracter neutru.

În medii puternic acide, la $pH < 1$ se produce protonizarea:

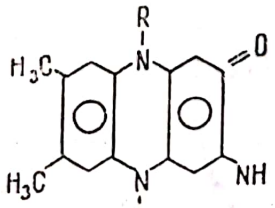
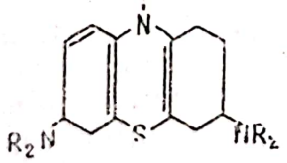
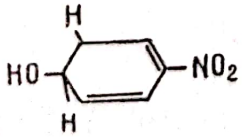
$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightleftarrows H_2O_2^{+\cdot} \qquad [2-96]$$

cînd constanta vitezei de reacție a radicalilor $HO_2^{\cdot}$ depinde de puterea ionică a soluției, fapt caracteristic pentru interacțiunea ion-ion.

Comportarea radicalilor peroxidici terțiari și secundari, rezultă din tabela 53, iar a celor conținînd valența liberă pe azot sau staniu din tabela 54.

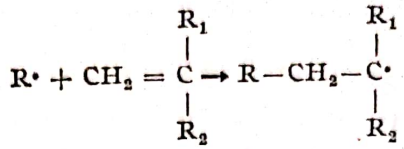
Tabela 54

Reacțiile radicalilor liberi cu valența liberă la azot sau staniu [77]

Radicalul	Solventul	t°C	lg(2k)	Metoda
$C_6H_5\dot{N}H$	H_2O	25	9,18	FM
	H_2O	25	8,48	FM
	H_2O	25	9,38	FM
	H_2O	25	9,18	IR
$(C_6H_5)_3Sn^{\cdot}$	Ciclo-C_6H_{12}	25	9,48	MS
$n\text{-}C_4H_9Sn^{\cdot}$	Ciclo-C_6H_{12}	25	9,18	MS

Scanned with OKEN Scanner

2.5.1.4.3. Reacțiile radicalilor liberi cu diferite substraturi. Din această grupă de procese, face parte adiția la dubla legătură sau la atomi conținînd electroni neparticipanți:

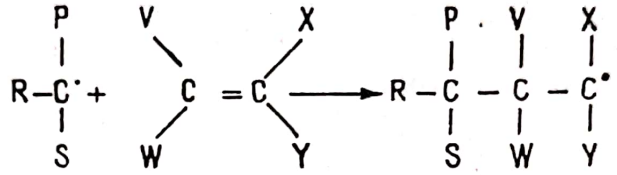


[2—97]

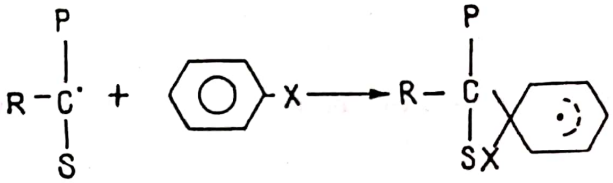
[2—98]

Principial, aceste reacții reprezintă procese reversibile.

Efectul principal al reacției de adiție la olefine sau aromate este înlocuirea unei duble legături cu două simple, cu furnizarea unui nou radical:

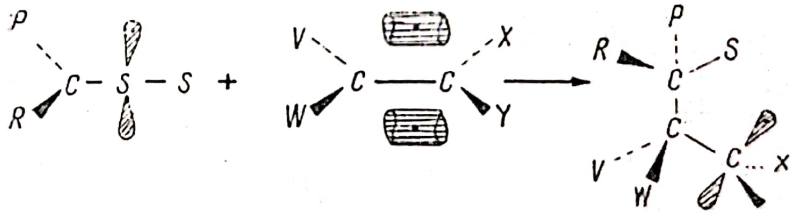


[2—99]



[2—100]

În radicalii organici, electronul neîmperecheat este în genere privit ca un rest de orbital p provenit dintr-un atom de carbon planar sp^2 [87], deși în unele cazuri s-au propus și configurații sp^3:



[2—101]

Reacția de adiție la dubla legătură a radicalului metilic aparținînd diferitelor combinații nesaturate, în fază lichidă, a fost cantitativ studiată de către M. Szwarc și colab. Dacă metanul rezultă numai prin reacția radicalului metilic cu un compus standard (izooctan) se obține următoarea relație între constantele vitezelor de reacție:

$$\frac{k_2}{k_1}\,\frac{(\Delta CH_4/\Delta CO_2)HS - (\Delta CH_4/\Delta CO_2)M}{(\Delta CH_4/\Delta CO_2)}\,\frac{[HS]}{[M]} \qquad [2-102]$$

în care: $(\Delta CH_4/\Delta CO_2)HS$ și $(\Delta CH_4/\Delta CO_2)M$ — raportul randamentelor CH_4 și CO_2 în absența și în prezența combinației nesaturate;

[HS] — concentrația donorului de hidrogen HS

[M] — concentrația combinației nesaturate

Scanned with OKEN Scanner

Prin adăugare de combinaţii nesaturate la acelaşi donor de hidrogen (izooctan) a fost posibilă determinarea afinităţii radicalului metilic pentru diferiţi monomeri (Tabela 55). S-a constatat că efectul de conjugare şi supraconju-

Tabela 55

Reactivitatea dublei legături, faţă de radicalul metilic la 65°C [70]

Molecula	k_2/k_1	Molecula	k_2/k_1
Etilen	34	Stiren	796
Propilen	22	α-metilstiren	926
Cis-butilenă	3,4	*Trans*-stilben	109
Trans-butilenă	6,9	1,1 difeniletilen	1590
Izobutilenă	36	Trifeniletilen	46
Trimetiletilen	5,6	Tetrafeniletilen	210
Butadien-1,3	2015	Acetat de vinil	37
Hexadien-1,4	180	Metacrilat de metil	1420
Tetracloretilen	0,3	Acrilonitril	1540
Tetrafluoretilen	342	Benzoat de vinil	92
		Maleat de dietil	264

gare cu dubla legătură sporeşte reactivitatea acesteia. Astfel în seria etilenă—propilenă-izobutilenă există această interdependenţă, iar conjugarea dublei legături cu grupele C=O, C≡N şi nucleele fenilice confirmă aceeaşi concluzie. Introducerea unui al doilea substituient în poziţia α are aceeaşi consecinţă, iar în poziţia β, dimpotrivă scade reactivitatea dublei legături, ceea ce poate fi explicat dacă se iau în considerare împiedicările sterice.

O altă constatare interesantă, se referă la constanta vitezei de adiţie a radicalilor la dubla legătură, care creşte în funcţie de substituient, ca şi energia termochimică de conjugare a dublei legături (Tabela 56). Mărirea

Tabela 56

Abaterile termochimice în funcţie de aditivitate pentru cîţiva monomeri şi radicali [70]

Monomerul	Q Kcal/mol	Radicalul	Q Kcal/mol
Etilenul	0	Metil	0
Acetatul de vinil	0	Etil	2,5
1-Alchene	1	*n*-propil	0
Metacrilat de metil	2,4	*i*-propil	9,5
Stiren	4,1	Alil	22(?)
Butadienă	5,2	Benzil	15
α-metil stiren	5,8		
Izopren	7,4		
2,3-Dimetilbutadienă	8,1		

valorii constantei de viteză este în întregime condiţionată de scăderea energiei de activare, în timp ce preexponentul B_2 rămîne practic constant.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd molecula conţine alături de dubla legătură şi un atom de hidrogen, în prezenţa radicalului se pot iniţia două reacţii concurente, caracterizate prin rapoartele k_2/k_1 şi k_3/k_1 (k_3 — constanta vitezei de scindare a atomului de hidrogen mobil din molecula nesaturată) [94]:

$$\dot{C}H_3 + C=C-CH \xrightarrow{k_3} CH_4 + C=C-\dot{C} \qquad [2-103]$$

În tabela 57 sînt redate cîteva valori ale rapoartelor vitezelor de reacţie, ce se stabilesc în aceste condiţii. De obicei $k_3/k_2 < 1$, deci probabilitatea

Tabela 57

Probabilitatea relativă a adiţiei radicalului $\dot{C}H_3$ la dubla legătură şi scindarea atomului de hidrogen [93]

Molecula	Temperatura °C	k_2/k_1	k_3/k_1	k_3/k_2
Acetat de alil	65	8,4	1,9	10,23
Cis-butilenă-2	85	5,7	1,6	0,28
	65	3,3	3,1	0,95
Trans-butilenă-2	65	6,9	4,7	0,7
i-butilenă	65	36	2,2	0,06
Acetat de vinil fenil	65	92	55	0,6
	85	62	51	0,8

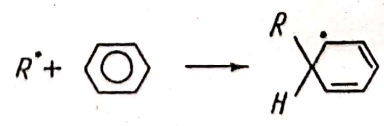
reacţiei de adiţie la dubla legătură este mai mare decît cea a scindării hidrogenului mobil α-metilenic. Valorile tabelei 57 prezintă interes pentru polimerizarea olefinelor superioare şi combinaţiilor alilice.

Date cantitative cu privire la adiţia $\dot{C}Cl_3$ la dubla legătură a obţinut H. Melville şi colab. [95, 96], studiind *reacţia triclorbrommetanului* cu o serie de combinaţii vinilice, reacţie ce decurge după un mecanism înlănţuit, în două stadii:

$$\dot{C}Cl_3 + CH_2=CHR \xrightarrow{k_1} CCl_3CH_2-\dot{C}HR \qquad [2-104]$$

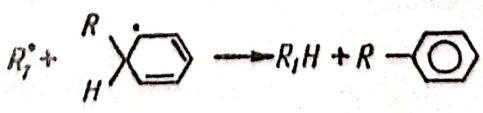
$$CCl_3CH_2 + CCl_3Br \xrightarrow{k_2} CCl_3CH_2-CHRBr + \dot{C}Cl_3 \qquad [2-105]$$

Recent, s-a stabilit că reacţia radicalică, homolitică de substituţie în seria aromatică cunoaşte stadiul adiţiei radicalului la nucleu:



[2-106]

urmat de trecerea atomului de hidrogen la un radical oarecare:

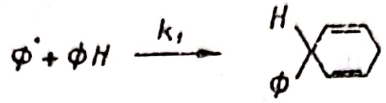


[2-107]

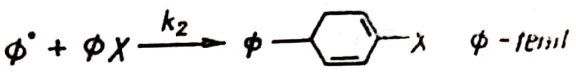
Scanned with OKEN Scanner

Radicalul $R_1^{\cdot}$ poate fi de aceeaşi natură cu radicalul $R^{\cdot}$. Confirmarea acestui mecanism de reacţie este dată prin studierea fenilării radicalice, utilizînd combinaţii aromatice deuterate [97].

D. H e y şi c o l a b. [98] a urmărit capacitatea relativă de reacţie a diferitelor combinaţii aromatice cu radicalul fenil, determinînd compoziţia difenililor rezultaţi prin descompunerea peroxidului de benzoil sau unui alt compus aromatic în măsură să formeze radicali fenil. Calculul reactivităţilor relative se bazează pe presupunerea că în amestecuri echimoleculare ale combinaţiilor aromatice, raportul cantităţilor difenililor formaţi este egal cu raportul constantelor vitezelor de reacţie:



[2—108]



[2—109]

(este posibilă formarea a trei izomeri)

Raportul

$$\frac{\Delta(C_6H_5 - C_6H_4X)}{\Delta(C_6H_5 - C_6H_5)} = \frac{\Phi X}{\Phi H} \cdot K \qquad [2—110]$$

denumit *„afinitatea pentru fenil"* permite determinarea reactivităţii compusului dat în raport cu benzoilul.

E. F a r e n h o r s t şi c o l a b. [99] au cercetat cantitativ adiţia radicalului dimetilcianmetil la diferiţi derivaţi ai antracenului cu substituienţi polari în poziţia 9. Scindarea dinitrilului acidului azoizobutiric în soluţie de metilciclohexan s-a condus în prezenţa unor mici cantităţi de antracen, cînd valoarea $\ln(A_0)/(A)$, în care: A — concentraţia antracenului, A_0 — concentraţia iniţială a antracenului, după un timp oarecare de reacţie devine proporţională cu constanta vitezei de adiţie:

$$R^{\cdot} + A \rightarrow R - A^{\cdot} \qquad [2—111]$$

$R^{\cdot}$ — radicalul dimetilcianmetil. Radicalul adiţionează în poziţia 10. S-a dovedit că introducerea atît a *substituienţilor electronodonori* (CH_3, C_2H_5, OCH_3), cît şi a celor *electronoacceptori* (Br, Cl, CN) activează poziţia 10 a antracenului.

E. K o o y m a n şi E. F a r e n h o r s t [100] au studiat cantitativ adiţia radicalului $\dot{C}Cl_3$ la diferite hidrocarburi policiclice, utilizînd spre exemplu tetraclorura de carbon la hexadecen-1 sau a bromtriclormetanului la stiren:

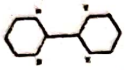
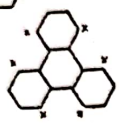
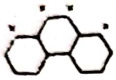
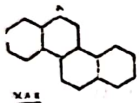
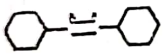
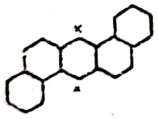
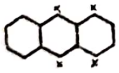
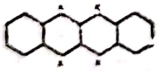
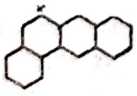
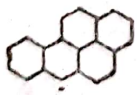
$$\dot{C}Cl_3 + C = C \xrightarrow{k_1} CCl_3 - C - C^{\cdot} \qquad [2—112]$$

rezultatele obţinute fiind redate în tabela 58.

Scanned with OKEN Scanner

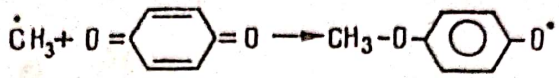
Tabela 58

Reactivitatea relativă a hidrocarburilor policiclice în reacția de adiție a radicalului $\dot{C}Cl_3$ la 91 °C [100]

Molecula	k_4/k_1 redistribuită la numărul centrelor active	Energia de localizare	Indicele valenței libere
	10^{-4}	2,54	0,081
	$7 \cdot 10^{-4}$	2,38	0,118
	$7 \cdot 10^{-4}$	—	0,121
	$4 \cdot 10^{-3}$	2,30	0,134
	10^{-2}	2,30	0,134
	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$	2,24	0,139
	0,3	2,19	0,151
	0,50	2,16	0,163
	1,85	2,13	0,180
	11,0	2,01	0,202
	26,0	1,93	0,212
	30,0	2,04	0,196
	70,0	1,94	0,212

Scanned with OKEN Scanner

În cazul chinonelor, reacţia cu radicalul metil este:



[2—113]

Reactivitatea acestui radical cu diferite chinone rezultă din tabela 59.

Tabela 59

Reactivitatea chinonelor faţă de radicalul $\dot{C}H_3$ la 65°C [101]

Chinona	Reactivitatea relativă în raport cu:		Potenţialul oxidoreducător normal, v
	benzenul	benzochinona	
n-Benzochinonă	15200	1,00	0,715
Metilbenzochinonă	10400	0,68	0,656
2,5 Dimetilbenzochinonă	6500	0,43	0,598
Tetrametilchinonă	790	0,052	0,466
2,5-Diclorbenzochinonă	8000	0,42	—
2,6-Diclorbenzochinonă	27000	1,71	0,736
Cloranil	39200	2,59	0,740
1,4-Naftochinonă	38400	2,54	0,748
1,2-Naftochinonă	300	0,92	0,699
2-Metil-1,4 naftochinonă	4900	0,32	0,484
Fenantrachinonă	700	0,046	—
2,3-Diclor 1,4 naftochinonă	90	0,006	—
2 Terţiarbutilantrachinonă	90	0,006	—
Antrachinonă	—	—	0,154

Reacţiile de substituţie a radicalilor presupun dispariţia unor radicali şi formarea altora; acest proces fundamentează *transferul de lanţ* din chimia polimerilor:

$$R—CH_2—\dot{C}H_2 + CCl_4 \rightarrow R—CH_2—CH_2—Cl + \dot{C}Cl_3 \qquad [2—114]$$

Un caz particular este *scindarea alilică* bazată pe extragerea unui hidrogen de la un atom de carbon dublu legat:

$$R^{\cdot} + R'CH_2—CH = CH_2 \xrightarrow{k_1} RH + \underset{\updownarrow}{R'\dot{C}HCH = CH_2} \qquad [2—115]$$
$$R'CH=CH—\dot{C}H_2$$

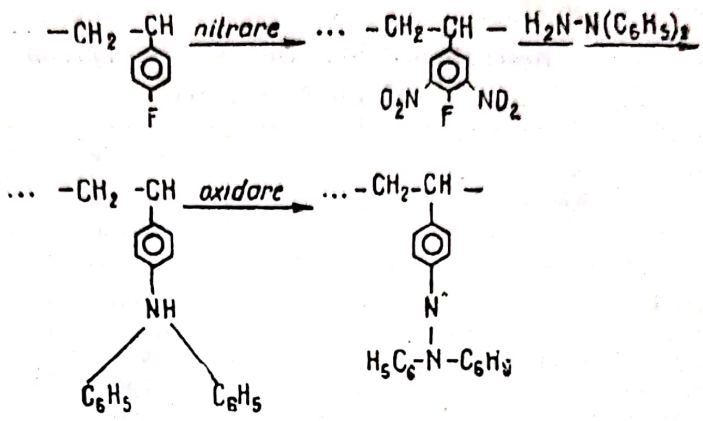
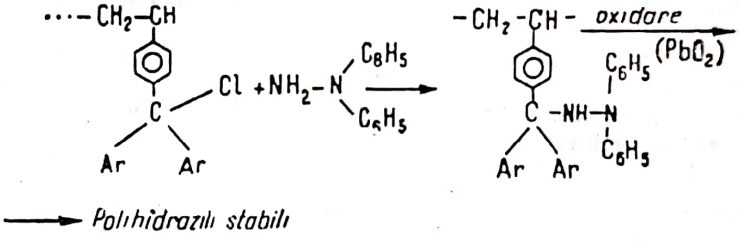
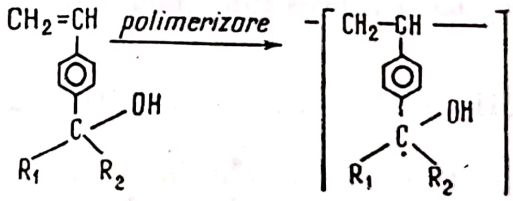
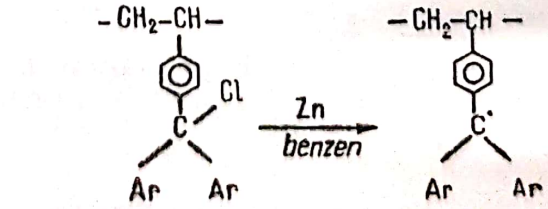
Radicalul alilic este în unele cazuri mult mai puţin stabil decît cel obţinut prin adiţia [2—115]; în acest caz se produce atacul direct şi fixarea la dubla legătură:

$$R^{\cdot} + R'CH_2CH = CH_2 \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} R'CH_2\dot{C}HCH_2R \qquad [2—116]$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 60

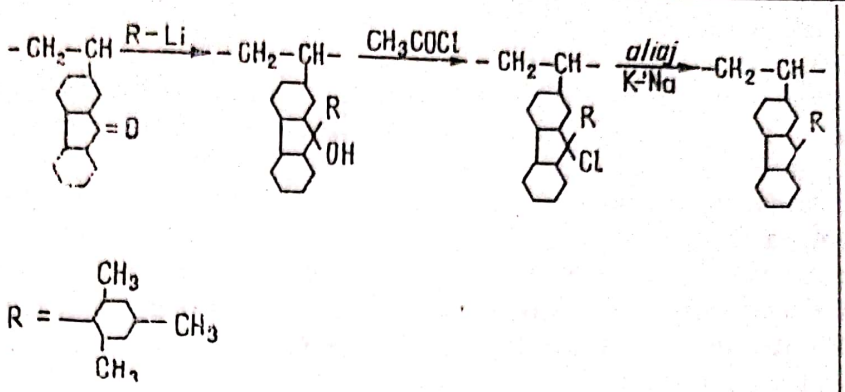
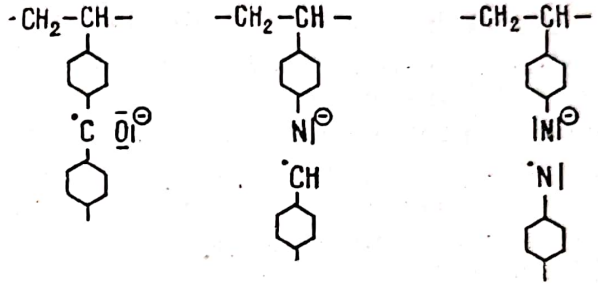
Tipuri de poliradicali stabili

Tipul de poliradical	Reacția de sinteză	Literatura
1	2	3
Poli(nitroradicali)		[102, 103]
Polihidrazili		[104]
Poli(carboradicali)	 	[104]

I — $R_1 = R_2 = C_6H_5$;
II — $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = C_6H_4-C_6H_5$;
III — $R_1 = R_2 = -C_6H_4-C_6H_5$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 60 (continuare)

1	2	3
		[104]
Poli(radicalioni) (Aducţii metalelor alcaline cu compuşi macromoleculari azo)		[104]

Radicalii cu masă moleculară mică sînt de mare importanţă pentru chimia macromoleculară servind ca iniţiatori, inhibitori sau intermediari în procesele de polimerizare şi distrucţie, mult mai puţin cunoscuţi fiind însă *poliradicalii* stabili. Cîteva reacţii care conduc la obţinerea lor sînt redate în tabela 60 [102—105].

În mediu lichid atomii şi radicalii interacţionează rapid astfel că viteza acestei reacţii depăşeşte pe cea a procesului de difuzie ($k > k_D$). Viscozitatea solventului influenţează de obicei k_D: cu cît ea este mai mare, cu atît constanta de difuzie este mai mică. Întrucît viscozitatea soluţiei creşte pe măsura polimerizării, treptat se observă scăderea constantei vitezei de întrerupere a lanţului [106].

Întrucît combinarea a doi radicali într-o moleculă este însoţită de scăderea volumului liber, este de aşteptat creşterea constantei vitezei de reacţie între 2 radicali liberi pe măsura creşterii presiunii interne a lichidului.

Radicalii liberi, caracterizaţi prin dipolmoment se solvatează în mediu lichid, în prezenţa unui solvent polar, dezvoltîndu-se interacţiuni electrostatice între particulele dipolului şi cele ale mediului polar. Constanta vitezei de reacţie este determinată în acest caz de constanta dielectrică a mediului. Atunci cînd dipolmomentul complexului activat este crescut în raport cu cel al particulelor iniţiale, reacţia se desfăşoară mai rapid în medii polare. Legătura cantitativă între constanta vitezei de reacţie

Scanned with OKEN Scanner

şi dipolmomentul particulelor iniţiale şi al complexului activat, cît şi constanta dielectrică a mediului este redată prin ecuaţia [107]:

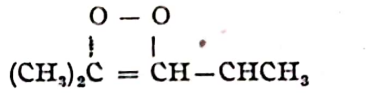
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{KT}\,\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r^5}\right) \qquad [2-117]$$

unde: k—constanta lui Boltzman; ε—constanta dielectrică a mediului; r_A, r_B şi $r_{\neq}$ — razele particulelor iniţiale şi ale complexului activat, iar μ_A, μ_B şi $\mu_{\neq}$ — dipolmomentele corespunzătoare.

Interacţiunea solvent-radicali, manifestată doar electrostatic poartă denumirea de *solvatare nespecifică* spre deosebire de solvatarea specifică, cînd este posibilă formarea legăturilor de hidrogen sau π — complecşilor.

Astfel radicalii cu valenţa liberă la azot sau oxigen sînt capabili să formeze legături de hidrogen de tip $Y\ldots A{-}X$, ceea ce afectează capacitatea lor de reacţie. În cazul radicalilor peroxidici legătura ROO...H—X a fost dovedită într-o serie de lucrări [108—112].

În genere legăturile de hidrogen, formate cu radicalii liberi scad viteza consumării lor în reacţii cu alţi radicali, dar ridică în schimb concentraţia radicalilor în sistem. Totuşi viteza globală a reacţiei înlănţuite este de obicei mai mică în prezenţa solvenţilor capabili să dea legături de hidrogen, aceştia frînînd reacţia de propagare a lanţului. În consecinţă, în sistem radicalii fixaţi prin legături de hidrogen devin din ce în ce mai puţin activi, concentraţia lor creşte. O excepţie interesantă prezintă radicalii 2-metilpentenului-2, care pe măsura adăugării alcoolului la hidrocarbură, reacţionează cu aceasta, stabilindu-se constante mereu mai mari. Această comportare se explică prin formarea unei legături π interne:



[2—118]

care în prezenţa alcoolului se distruge, realizînd legături de hidrogen, iar radicalii în această formă devin mai activi decît cei ce dispun de legături π intramoleculare.

2.5.1.5. Reacţiile radicalilor liberi în mediu solid

Specificul fizic al stării solide imprimă particularităţi cinetice caracteristice pentru reacţiile în această fază.

În primul rînd este necesară apropierea particulelor reactante şi spre deosebire de starea gazoasă sau lichidă, timpul de contact, durata de existenţă a unei perechi de particule este foarte mare, aşa încît între ele se stabileşte un echilibru pe toate gradele de libertate. În aceste condiţii fiecare pereche reprezintă o particulă cu independenţă cinetică.

În al doilea rînd, deoarece perechile sînt de fapt particule cu durată mare de existenţă, se impune şi cercetarea actelor fizice elementare ale mişcării particulelor reactante — rotaţii, translaţii, orientări, de unde rezultă legătura dintre cinetica reacţiilor chimice în stare solidă cu cinetica mişcării moleculare, cu proprietăţile fizice şi structura polimerului.

Scanned with OKEN Scanner

În sfîrşit, ca o ultimă particularitate importantă, trebuie menţionat faptul că actele elementare ale unei transformări, decurgînd în fază solidă, necesită de obicei energii de activare crescute comparativ cu desfăşurarea în mediu lichid sau gazos. Astfel transferul unui atom de hidrogen de la o moleculă către un radical, sau actele de rearanjare a structurii reactanţilor, spre exemplu modificarea hibridizării legăturilor, în mediu gazos sau lichid se produc simultan pe cînd în fază solidă ele sînt separate de intervale de timp, deci reconstituirea structurii reactanţilor decurge mai lent decît reacţia chimică. Reacţiile elementare în fază solidă, decurg la potenţiale superficiale mult superioare celor caracteristice transformărilor în fază gazoasă sau lichidă.

Pentru două centre active reactante în mediu solid, A şi B, se pot defini trei stadii cinetice: *a*) *macrodifuzia* cînd particulele A (sau B) umplu neuniform proba, iar difuzia lor se produce pe seama gradientului concentraţiei medii; b) *microdifuzia*, cînd gradientul concentraţiei lipseşte, iar viteza este determinată de frecvenţa ciocnirii particulelor A şi B, uniform dispuse în volumul probei — rezultatul efectuării acestui stadiu este formarea perechii (A+B); c) *stadiul cinetic propriu-zis*, cînd viteza procesului este determinată de viteza reacţiei chimice în perechea (A+B).

Macroradicalii rezultă în genere în procese distructive, realizate de regulă sub acţiuni energetice (termice, mecanice, iradiere, etc.), prin *scindarea homolitică* a lanţurilor macromoleculare.

2.5.1.5.1. **Reacţiile macroradicalilor cu substanţe micromoleculare.** Din această categorie face parte reacţia de oxidare a macroradicalilor. Adiţia oxigenului la macroradicali reprezintă o cale importantă de propagare a lanţului cinetic, în oxidarea polimerilor. Toate datele experimentale privind cinetica acestei reacţii s-au obţinut prin cercetarea transformării *macroradicalilor alchilici* sau *alilici* $R\cdot$ din polimerii iradiaţi, în *peroxidici* $\dot{R}O_2$. Acest proces se petrece sub acţiunea oxigenului în fază gazoasă şi din acest motiv el poate fi determinat de oricare dintre cele trei stadii: *macro-*, *microdifuzie* sau *cinetic* [113].

Numeroase date cinetice privind reacţia $R\cdot + O_2$ s-au obţinut în domeniul mecanochimiei polimerilor. Deoarece în aceste condiţii macroradicalii se formează la suprafaţă, se presupune că stadiile de macro- şi microdifuzie lipsesc.

În fazele gazoasă şi lichidă reacţiile $R\cdot + O_2 \rightarrow \dot{R}O_2$ decurg de obicei cu energii de activare apropiate de 0, iar preexponentul variază între 10^{-11} — 10^{-13} cm^3/s^6. În cazul reacţiilor în fază solidă energiile de activare sînt mult mai ridicate, iar preexponenţii mult mai scăzuţi. Aceasta este o particularitate importantă a reacţiilor în fază solidă, determinată de suprafeţele lor potenţiale.

Aspectele cantitative însă ale cineticii acestui tip de reacţii sînt încă neclare. Cîteva date privind energia de activare a reacţiei $R\cdot + O_2$ sînt redate în tabela 61.

Adiţia macroradicalilor $R\cdot$ la dubla legătură a monomerilor a fost studiată mai ales în lucrări privind grefarea mecano-chimică prin dispersarea vibra-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 61

Preexponenții și energiile de activare ale reacției $\dot{R} + O_2$ în polimeri [113]

Polimerul	Energia de activare cal/mol
Poli(metacrilat de metil)	7900
Poli(metacrilat de metil)	3800
Poli(acetat de vinil)	5900
Polistiren	5300

torie a soluțiilor de polimeri în diferiți monomeri [114,115]. Pentru diferite combinații $R_i + M_i$ s-a găsit că energia de activare reprezintă 4—6 Kcal/mol. Această metodă s-a utilizat și pentru determinarea constantelor vitezelor de reacție pentru hidrocarburile micromoleculare:

$$R\cdot + rH \rightarrow RH + \dot{r} \qquad [2-119]$$

Întrucît macroradicalii formați prin dispersare mecanică sînt înconjurați de molecule de solvent, constanta vitezei de reacție poate fi dedusă din cinetica dispariției macroradicalilor și acumularea radicalilor micromoleculari $\dot{r}$ conform ecuației:

$$\frac{[R\cdot]}{[R\cdot][\dot{r}]} = \frac{1}{k(rH)^t}\left\{1 - exp[-k(rH)^t]\right\} \qquad [2-120]$$

Valorile constantelor vitezelor de reacție ale radicalilor de polistiren cu toluen, etilbenzen, cumen (10^{-14} —10^{-15} $cm^3.s^{-1}$) la 77 °K s-au dovedit în mod anormal crescute, comparativ cu cele obținute în fază lichidă, extrapolate la această temperatură. Din acest motiv s-a presupus caracterul de neechilibru pentru desfășurarea acestor procese în timpul dispersării polimerilor [114—115].

În alte lucrări [116,117] se dau valori crescute pentru constanta vitezei de reacție, caracteristice interacțiunii *macroradicalilor mecanochimici* cu *hidrocarburile micromoleculare*. Astfel macroradicalii poli(metacrilatului de metil) și poli(acetatului de vinil) obținuți mecanochimic în prezența cumenului [116] prezintă energii de activare de 38, respectiv 36 Kcal/mol, iar în cazul reacției:

$$\dot{C}H_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3 \qquad [2-121]$$

aceasta coboară la 15 Kcal/mol [117].

Într-o serie de note [114, 118, 119] există indicații calitative cu privire la reacțiile macroradicalilor cu fenolii, aldehidele, mercaptanii, tiofenolul, dar lipsesc date cinetice.

În genere reacțiile macroradicalilor cu compușii micromoleculari nu sînt suficient caracterizate prin date cinetice cantitative deși ele prezintă o deosebită importanță pentru procesele de distrucție și de stabilizare a polimerilor.

Scanned with OKEN Scanner

2.5.1.5.2. **Reacţiile macroradicalilor cu macromoleculele.** Aceste reacţii îndeplinesc un rol deosebit de important în procese de transfer de tipul:

$$\dot{R} + R'H \rightarrow RH + \dot{R}' \qquad [2-122]$$

sau de propagare a lanţurilor cinetice în distrucţia polimerilor:

$$\dot{R}O_2 + RH \rightarrow RO_2H + \dot{R} \qquad [2-123]$$

Pînă în prezent nu există date experimentale care să permită determinarea directă a constantelor de viteză la aceste reacţii; singurele indicaţii provin din cinetica recombinării macroradicalilor alchilici şi peroxidici în polimerii iradiaţi. Dispariţia macroradicalilor în acest caz decurge după un mecanism bimolecular, recombinarea trebuind să se producă pe calea apropierii macroradicalilor prin difuzie, fapt contrazis printr-o serie de date experimentale.

În primul rînd difuzia mişcării secvenţelor macromoleculare probează că ideea recombinării prin ciocniri moleculare nu are sens. Astfel, chiar în cauciucuri cu masă moleculară coborîtă, coeficientul de difuzie $D \simeq 10^{-14} cm^2.s^{-1}$, iar în polistiren, la temperaturi apropiate de cea de vitrifiere $D = 10^{-21}$ $cm^2.s^{-1}$, iar la 20° $D \simeq 10^{-27}$ $cm^2.s^{-1}$. Deci recombinarea radicalilor în asemenea matriţe, prin mecanismul difuziei, ar trebui să se realizeze într-un timp practic infinit; în realitate recombinarea decurge rapid, chiar în polimeri cristalini unde nu poate fi acceptată difuzia fizică a macromoleculelor.

În al doilea rînd, chiar în aceleaşi probe şi în condiţii identice, radicalii cu structură chimică deosebită (alchilici, alilici, peroxidici) se recombină cu viteze diferite, aceste reacţii fiind sensibil influenţate de temperatură. Dacă recombinarea radicalilor ar fi fost determinată de difuzia fizică a macromoleculelor sau segmentelor, structura lor chimică n-ar fi trebuit să arate vreo influenţă.

Prin mecanismul difuziei chimice nu se poate de asemenea explica, faptul că la o serie de polimeri — [poli(clorura de vinil), poli(formaldehida)] acţiunea oxigenului asupra radicalilor alchilici nu determină apariţia *radicalilor peroxidici*, deşi dispariţia radicalilor iniţiali este puternic accelerată; în acest caz, cinetica dispariţiei acestora rămîne bimoleculară, iar viteza de reacţie este proporţională cu presiunea oxigenului [111].

În sfîrşit recombinarea radicalilor peroxidici este însoţită de formarea *hidroperoxizilor macromoleculari* şi absorbţia oxigenului.

Ţinînd cont de aceste particularităţi B.R.L o y a tras concluzia că radicalul peroxidic, deplasîndu-se în polimer realizează în urma sa un lanţ de hidroperoxizi, pînă în momentul în care întîlneşte un nou radical cu care se recombină. Toate comportările macroradicalilor în procesul de recombinare pot fi explicate acceptînd mecanismul „chimic" de difuzie a radicalilor, constînd în migrarea valenţei libere prin reacţii succesive de tip [2—122] sau [2—123]. Acest mecanism se realizează evident în majoritatea polimerilor solizi, excepţie fac probabil cauciucurile şi polimerii amorfi deasupra punctului de vitrifiere.

În tabela 62 se sistematizează date experimentale privind cinetica recombinării radicalilor de tip $\dot{R}$ sau $\dot{R}O_2$ în polimerii solizi. Este clar că aceste

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 62

Energiile de activare ale recombinării radicalilor $\dot{R}$ și $\dot{R}O_2$ în polimeri [113]

Tipul de radical	Polimerul	Temperatura °C	Metoda de obținere	Energia de activare Kcal/mol
$\dot{R}$	Poli(metacrilat de metil)	30—55	Distrucție mecanică	26—37
		30—60	Radioliză	28
	Poli(formaldehidă)	45—86	Radioliză	19
			Dispariție în prezența O_2	17
	Poli(clorură de vinil)	70—100	Radioliză	38—44
	Poli(ester acrilați)	—	Radioliză	12,1—26,5
	Polietilenă	40—100	Radioliză	38
		—158—123	Radioliză	0,7
		—103—73	Radioliză	23,1
		—53—23	Radioliză	24,8
	Polietilenă de înaltă presiune	40—100	Radioliză	32
	Polipropilenă	20—80	Radioliză	23
		—123—23	Radioliză	11
		—23—25	Radioliză	48
	Teflon cristalin	220—270	Radioliză	63
	Teflon amorf	180—220	Radioliză	30
	Polibutadienă		Radioliză	1,0
				4,0
$\dot{R}O_2$	Poli(metacrilat de metil)	5—37	Distrucție mecanică	17—18
	Teflon cristalin	—	Radioliză	26
	Teflon amorf	—	Radioliză	10
	Poli(acetat de vinil)	—17—+37	Distrucție mecanică	14,5—18
	Polistiren	—25—+40	Distrucție mecanică	12—18

rezultate nu dau imaginea cineticii reacției de transfer a valenței, întrucît în fază solidă cinetica reacțiilor este în directă legătură cu cinetica mișcărilor moleculare și din acest motiv constantele măsurate nu caracterizează acte elementare. Se poate însă presupune că energiile de activare ale reacției de tip $\dot{R}+RH$ reprezintă 13—17 Kcal/mol și 10—15 Kcal/mol pentru $\dot{R}O_2 + RH$.

Analiza datelor experimentale prezente în literatură arată că deocamdată cinetica reacțiilor în fază solidă a macroradicalilor nu posedă constante de propagare a lanțului corect determinate; chiar unele rezultate existente sînt susceptibile de serioase critici.

2.5.1.5.3. **Descompunerea macrohidroperoxizilor și ramificarea polimerilor.** Literatura prezintă trei mecanisme de descompunere a *hidroperoxizilor macromoleculari*:

$$ROOH \rightarrow \dot{R}O + \dot{O}H \qquad [2-124]$$

$$ROOH + RH \rightarrow \dot{R}O + H_2O + \dot{R} \qquad [2-125]$$

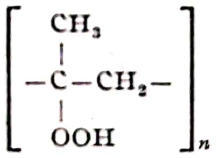
$$ROOH + ROOH \rightarrow \dot{R}O + H_2O + \dot{R}O_2 \qquad [2-126]$$

Scanned with OKEN Scanner

Descompunerea monomoleculară [2—124] necesită o energie de activare crescută, care atinge 35—40 Kcal/mol [120] şi se produce doar la concentraţii mici de hidroperoxid în solvenţi ce nu conţin atomi de hidrogen labili. Mai avantajoase sînt mecanismele exprimate prin [2—125] şi [2—126], efectul caloric fiind, în primul caz dependent de energia de legătură R—H [121], iar în cel de al doilea caz reprezentînd 9 Kcal/mol. Reacţia [2—126] predomină în cazul concentraţiilor mari în hidroperoxizi, iar la concentraţii mici şi efecte termice apropiate se desfăşoară procesul redat prin [2—125]. În polimerii solizi, reacţia [2—126] este puţin probabilă, dar nu se exclude o altă variantă cinetică descrisă de o ecuaţie de ordinul I. S-a spus că hidroperoxizii rezultă prin concurenţa a două reacţii elementare: $\dot{R}+O_2 \rightarrow \dot{R}O_2$ şi $\dot{R}O_2+RH \rightarrow ROOH+\dot{R}$. Conform mecanismului difuziei „chimice" hidroperoxizii se dispun în lanţuri, fiecare dintre ei aflîndu-se în contact cu grupele hidroperoxidice vecine, cele mai apropiate; interacţiunea cu alte grupe peroxidice este puţin probabilă. Descompunerea peroxizilor se poate produce astfel în perechi, iar cinetica unui asemenea proces e descrisă de o ecuaţie de ordinul I.

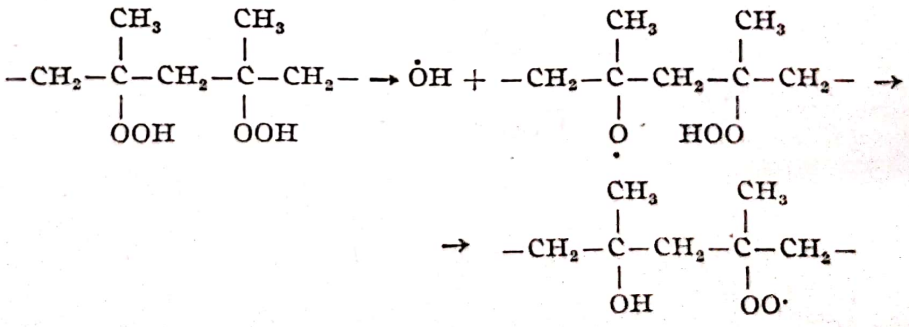
În polimerii ce conţin atomi de hidrogen mobili predomină mecanismul [2—125] căci de obicei [ROOH] ≪ [RH], iar ecuaţia cinetică valabilă este de ordinul II.

Reacţia de descompunere a hidroperoxizilor a fost cercetată mai ales în cazul polipropilenei. Prin oxidarea acesteia în soluţie [122,123] se presupune formarea grupelor hidroperoxidice, dispuse de-a lungul catenei macromoleculare la atomi de carbon terţiari vecini:



[2—127]

Descompunerea acestor hidroperoxizi este descrisă de suma a două ecuaţii cinetice de ordinul I ale căror constante la 120° sînt 16.10^{-1} şi $8.10^{-5}\,s^{-1}$. Se presupune [123] că reacţia rapidă cu $k = 16.10^{-4}s^{-1}$ reprezintă un proces de descompunere înlănţuită a grupelor hidroperoxidice vecine:



[2—128]

2.5.1.5.4. **Reacţii de descompunere a macroradicalilor. Distrucţia catenei macromoleculare.** Cinetica reacţiilor de descompunere a macroradicalilor

de diferite tipuri prezintă un interes excepțional pentru elaborarea teoriei proceselor distructive, ale polimerilor, dar din nefericire practic lipsesc din literatură date cantitative referitoare la vitezele de scindare în fază solidă.

Tipurile principale de macroradicali ce îndeplinesc un rol important în procesele de distrucție sînt: *macroradicalii alchilici*, *peroxidici* și *alcoxilici*.

Descompunerea macroradicalilor alchilici se semnalează mai ales în procesele de distrucție termică ale polimerilor, la temperaturi depășind 300 °C. Descompunerea lor necesită energii de activare apropiate analogilor micromoleculari (30 Kcal/mol) și conduce la scindarea catenelor polimere în radicali conținînd valența liberă la extremități. Acești radicali sînt o sursă pentru formarea produselor volatile de distrucție și de aceea macroradicalii alchilici în numeroase cazuri suferă procese de izomerizare. Astfel în distrucția termică a polipropilenei sînt posibile reacțiile:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-\dot{C}H_2 \rightarrow -\dot{C}H_2 + CH_3-CH=CH_2 \qquad [2-129]$$

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-\dot{C}H_2 \rightarrow -\dot{C}H_3 + -CH_2-CH=CH_2 \qquad [2-130]$$

Energia de activare pentru descompunerea macroradicalilor alcoxilici în fază gazoasă și lichidă este 10—12 Kcal/mol, deci ei sînt mai puțin stabili decît cei alchilici.

Radicalii alcoxilici îndeplinesc un rol important în scindarea catenelor macromoleculare pe cale *termooxidativă*. A. V. Tobolski [124] conducînd oxidarea polipropilenei la 80°, în condiții care exclud ramificarea, arată că la fiecare lanț oxidat, revine în medie o scindare a catenei macromoleculare. În acest spirit s-a tras concluzia că scindarea catenei are loc prin recombinarea radicalilor peroxidici:

$$\dot{R}O_2 + \dot{R}O_2 \rightarrow 2\dot{R}O + O_2 \qquad [2-131]$$

astfel probabilitatea descompunerii radicalilor RO· este aproape 1.

În procesele de oxidare, ce decurg în principal în sensul ramificării sursa principală de radicali RO· este descompunerea hidroperoxizilor:

$$ROOH + RH \rightarrow (\dot{R}O + \dot{R}c) + H_2O \qquad [2-132]$$

Probabilitatea descompunerii radicalilor s-a stabilit în baza datelor obținute prin cercetarea hidroperoxizilor propenei [125].

2.5.1.6. Capacitatea de reacție a radicalilor și moleculelor în procese radicalice [70, 130]

Pentru cercetarea reactivității radicalilor sînt de reținut două metode — cea a orbitalilor moleculari, încă incomplet adaptată pentru domeniul acesta și cea bazată pe principiul dependenței liniare a energiei de activare

Scanned with OKEN Scanner

de parametrii structurali [126,127]. Ultima, actualmente larg utilizată, admite că în reacţiile radicalice, influenţa fragmentelor sau grupelor de molecule ce rămîn netransformate în timpul procesului, a substituienţilor la centrul activ, poate fi definită prin trei tipuri de *acţiuni: sterice, polare* sau *inductive* şi de *rezonanţă* sau *conjugare.*

Matematic, principiul enunţat se transpune în descompunerea energiei libere de activare $\Delta G^{\neq}$ într-o serie, în funcţie de parametrii Xi, ce descriu proprietăţile structurii cercetate:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G_0{}^{\neq} + \frac{\partial \Delta G}{\partial Xi} \mathrm{d}Xi + \frac{\partial^2 \Delta G^{\neq}}{\partial X_i^2} \mathrm{d}X_i^2 + \ldots \qquad [2-133]$$

De cele mai multe ori, pentru descrierea datelor experimentale se recurge la un calcul de primă aproximaţie, constînd în estimarea termenilor conţinînd derivata I. Întrucît energia liberă depinde de două mărimi independente — *entropia* şi *energia de activare,* iar în reacţie se manifestă toate tipurile de interacţiuni, descrierea corectă a unei serii ca cea menţionată, prin considerarea doar a termenilor reprezentînd derivata I-a a funcţiei, trebuie privită mai curînd o excepţie decît o regulă. În realitate însă, adesea se manifestă un *„efect de compensaţie"* exprimat prin dependenţa liniară a variaţiei energiei şi entropiei de activare, de conjugare, de polaritate, etc. Există totuşi numeroase reacţii pentru care calculul de primă aproximaţie, bazat pe considerarea aditivă a acţiunii substituienţilor nu este satisfăcător. Bine studiată din acest punct de vedere este reacţia de copolimerizare radicalică a monomerilor vinilici, descrisă de calculul neaditiv al acţiunii efectului polar al substituienţilor (ecuaţia Alffrey-Price) [70,128] ceea ce formal corespunde aproximării de ordinul II (efectuarea calculului şi a derivatelor de ordinul II) a ecuaţiei [2—133]. Plecînd de la faptul că neaditivitatea influenţei substituenţilor se manifestă în genere şi în alte tipuri de reacţii chimice şi reducînd aceste influenţe în principal la efecte polare şi de rezonanţă, este mai just să se privească acţiunea lor drept o slabă excitare a centrului activ, permiţînd evaluarea pentru analiza matematică a seriei [2—133] şi a termenilor neliniari.

Influenţa conjugării şi polarităţii asupra capacităţii de reacţie a radicalilor şi moleculelor este în genere bine studiată existînd astfel criterii satisfăcătoare atît în metodele semiempirice (energia de stabilizare, localizare, etc.) cît şi în cele empirice (efectul caloric al reacţiei) ce permit dispunerea lor în serii de reactivitate. Aprecierea interacţiunilor sterice nu dispune încă de criterii generale, cantitative, ceea ce îngreuiază analiza lor. Indicaţiile existente în literatură, privind influenţa efectelor sterice asupra reacţiilor homolitice, în genere are un caracter calitativ şi nu permite generalizări [129].

Înainte de a trece la expunerea modului de acţiune caracteristic fiecăruia dintre efectele menţionate, se impun cîteva precizări cu privire la noţiunile de reactivitate radicalică şi energie de activare radicalică.

Termenul de reactivitate caracterizează cinetic poziţia unei molecule (radical) într-o serie de reacţii monotipice. Reactivitatea se poate exprima

Scanned with OKEN Scanner

prin valoarea energiei de activare, sau constantei vitezei de reacție la o temperatură dată. Capacitatea de reacție este dată fie în unități relative, fie prin raportul constantelor de viteză ale seriei de reacție și constanta de viteză a unei reacții considerate standard.

Originea energiei de activare a reacțiilor chimice poate fi explicată cu ajutorul chimiei cuantice. O reacție importantă pentru chimia radicalică a polimerilor este adiția unui radical la dubla legătură:

$$\dot{C}H_3 + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \qquad [2-134]$$

considerată ca prototipul creșterii lanțului. Prin apropierea radicalului metil de molecula etenei orbitalele a trei $2p$-electroni cuprind întregul sistem formînd *„orbite delocalizate"*. Fiecărei configurații atomice, deci fiecărei cumulări a distanțelor interatomice îi revine o valoare determinată a energiei sistemului. Nivelul energetic corespunzător distanțelor interatomice din radicalul propilic (starea finală a ecuației [2—134]) este inferior celei a distanțelor interatomice corespunzătoare moleculei izolate de etenă și radical metil (starea inițială). Diferența între aceste două nivele energetice dă efectul termic al reacției. Calculele teoretice efectuate prin metodele chimiei cuantice, arată că orice cale de trecere de la starea inițială la cea finală, implică distanțe interatomice ale sistemului reactant, caracterizate prin nivele energetice superioare celui inițial. Reacția se desfășoară pe drumul cel mai avantajos, deci parcurgînd o succesiune de configurații atomice pentru care energia sistemului crește pe cît posibil în mai mică măsură. Energia cea mai ridicată, aparținînd drumului de reacție celui mai avantajos, corespunde stării de tranziție. Diferența nivelelor energetice ale acestei stări și a celei inițiale reprezintă energia de activare a reacției.

Pentru exemplul ales, starea de tranziție poate fi reprezentată simbolic prin:

$$\underset{1}{CH_3} \cdots \underset{2}{CH_2} \cdots \underset{3}{CH_2} \qquad [2-135]$$

Distanțele interatomice au valori determinate pentru starea de tranziție a unui sistem, participant la reacția dată.

Dacă se neglijează modificările energetice datorite legăturilor C—H în timpul desfășurării reacției, energia sistemului va fi dată de distanțele dintre atomii de carbon. Deci energia U a sistemului va fi:

$$U = Q_{12} + Q_{13} + S_{23} - \sqrt{\frac{1}{2}\left[(A_{12}-A_{13})^2 + (A_{13}-J_{23})^2 + (A_{12}-J_{23})^2\right]} \qquad [2-136]$$

În acest caz:

Q și A cu indicii corespunzători, reprezintă energiile coulombiene și de schimb ale electronilor, ce se determină din curba Morse pentru legătura C—C; J_{23} — energia de schimb a electronilor $2p$ aparținînd atomilor 2 și 3; S_{23} — suma energiei coulombiene a electronilor $2p$, aparținînd atomilor 2 și 3. Toate aceste valori sînt negative.

Scanned with OKEN Scanner

Energia E de activare a sistemului este dată de expresia:

$$E = U^{\neq} - U \qquad [2-137]$$

în care: $U^{\neq}$ şi U — energiile stării de tranziţie şi iniţiale. Calculată pentru cazul dat, energia de activare E=4,7 Kcal/mol [70], reprezentînd deci o valoare mică.

Starea de tranziţie redată de ecuaţia [2—135] posedă energie de conjugare. Prin localizarea electronilor, aşa cum rezultă din schemă ([2—138]), la aceleaşi distanţe interatomice ca şi în starea de tranziţie, energia sistemului devine cu 7 Kcal/mol mai mare:

$$\underset{2,30}{CH_3 \ldots CH_2} \underset{1,375}{\cdots} CH_2 \qquad [2-138]$$

Un calcul al suprafeţei potenţiale, mult mai bine fundamentat teoretic se poate realiza prin metoda orbitalilor moleculari. El oferă pentru energia de activare a acestei reacţii valori E=9—15 Kcal/mol [70].

Numeroşi monomeri, macroradicali, radicali, etc. participanţi la realizarea reacţiilor radicalice, reprezintă molecule cu legături conjugate. Toate reacţiile ce prezintă interes pentru realizarea procesului de polimerizare se caracterizează printr-o valoare importantă a energiei de conjugare în starea de tranziţie. Acest fapt impune cercetarea influenţei conjugării asupra reactivităţii monomerilor, radicalilor, agenţilor ce determină transferul de lanţ.

Ecuaţia [2—137] propusă de către M. Evans şi colab. [131] poate fi practic utilizată pentru caracterizarea reactivităţii chimice a moleculelor conţinînd electroni π. La baza acestei metode, stă presupunerea că într-o serie de reacţii monotipice, modificările energiei de activare determinate de substituienţi, sînt proporţionale cu modificările energiei de conjugare prin trecerea sistemului din starea iniţială în cea de tranziţie. Modificarea energiei de conjugare se determină prin metode cuanto-chimice. Starea de tranziţie se modelează ca radical format din radicalul iniţial şi o moleculă. Această metodă de cercetare a influenţei substituienţilor asupra energiei de activare se denumeşte în literatură metoda energiei stării de tranziţie.

Vom exemplifica influenţa conjugării asupra reactivităţii, într-un caz simplu, anume la hidrocarburi. Se impun în acest sens cîteva presupuneri care idealizează procesele reale şi din acest motiv metoda este cunoscută şi sub denumirea de teoria ideală a polimerizării radicalice.

Să explicăm cum influenţează efectul de conjugare al grupelor R_1 şi R_2 cu electronul aparţinînd dublei legături, energia de activare a reacţiei:

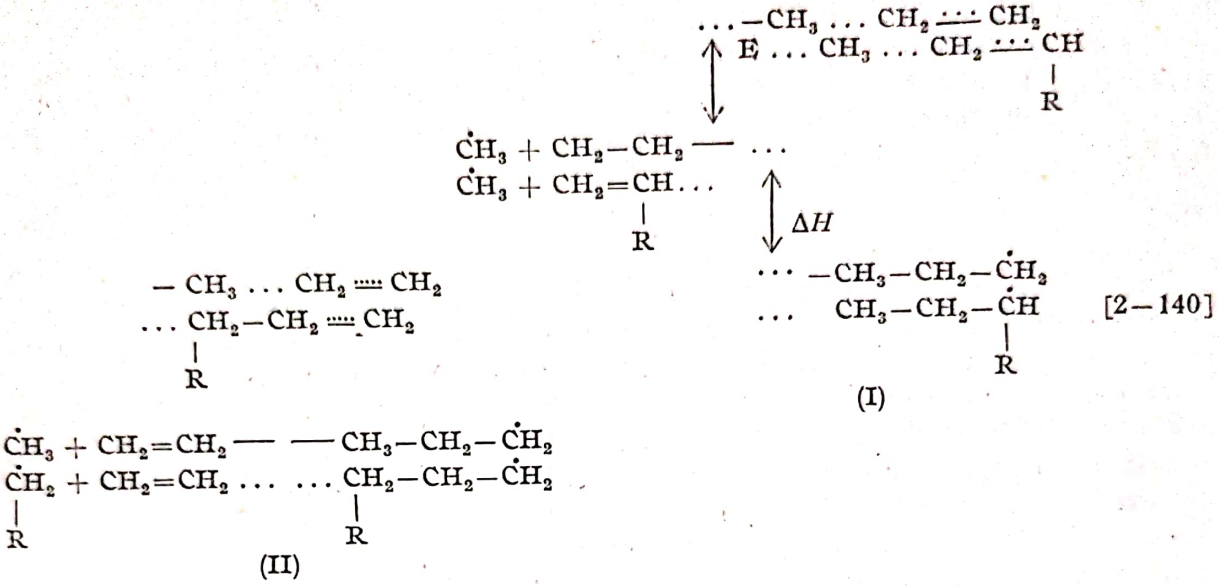
$$\dot{C}H_2 + CH_2 = \underset{R_2}{CH} \rightarrow \underset{R_1}{CH_2}-\underset{R_2}{CH_2}-\dot{C}H \qquad [2-139]$$

R_1, R_2 — grupe hidrocarburate

În starea de tranziţie a acestei reacţii apare o grupă de atomi cu caractar alilic [2—135] ce poate fi privită ca radical *„cvasialilic"*. Din schema [2—140] se pot face consideraţii energetice privind această reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

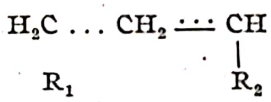
Diferența nivelelor energetice ale stării de tranziție și stării inițiale, reprezintă energia de activare E, iar cea din starea finală și inițială — efectul termic ΔH. Pentru construirea unei diagrame este suficient să se ia în considerare doar energiile legăturilor C—C, cele ale legăturilor C—H putînd fi neglijate întrucît ele nu se modifică în actul chimic.



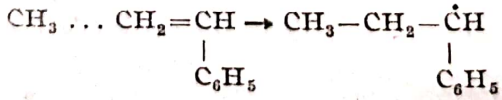
(I)

(II)

Prin introducerea în radicalul metil și în molecula etilenei a grupelor R_1 și R_2 capabile să intre în conjugare cu electronul neîmperecheat și dubla legătură, starea de tranziție se transformă într-un sistem conjugat:



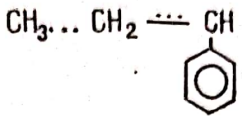
ce poate fi privit ca un radical *cvasialilic* aflat în conjugare cu grupele R_1,R_2. Introducerea grupelor R_1 și R_2, produce deplasarea nivelelor energetice ale stărilor inițială, de tranziție și finală și schimbă astfel valoarea energiei de activare și a efectului termic al reacției. Spre a obține reprezentarea acestor modificări e suficient calculul valorii energiei de conjugare a grupelor R_1 și R_2 în stările inițială, de tranziție și finală, întrucît energiile legăturilor din grupele R_1 și R_2 cît și din legăturile C—R_1 și C—R_2 pot fi neglijate căci ele nu se modifică în timpul reacției chimice. Energia de activare în aceste condiții se poate micșora, mări sau rămîne neschimbată, după cum se micșorează sau crește distanța dintre nivelele energetice, caracterizînd starea inițială și de tranziție. Dacă se compară reacția de adiție a radicalului metil la etilenă cu cea de la stiren:



[2—141]

se constată că energia de conjugare a grupei fenil cu dubla legătură este mult mai scăzută decît cu electronul neîmperecheat. Din această cauză

nivelul energetic scade în mai mică măsură în starea inițială decît în cea finală (schema *1*). Starea de tranziție în acest caz poate fi reprezentată prin:



Energia de conjugare a grupei fenil cu radicalul cvasialilic prezintă o valoare intermediară între energiile de conjugare ale stărilor finală și inițială. Astfel trecînd de la etenă la stiren scade energia de activare și crește efectul termic al reacției.

Cercetînd reacția de adiție a radicalului benzil la etenă:

$$\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{\dot{C}H_2}} + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2{-}\dot{C}H_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH_2}} \qquad [2-142]$$

se vede că energia de conjugare a grupei fenil în starea finală (energia de supraconjugare) este mult mai mică comparativ cu cea inițială. În starea de tranziție energia de conjugare a grupei fenil are o valoare intermediară (schema II). Astfel efectuînd substituția unui hidrogen din radicalul metil cu un fenil se produce creșterea energiei de activare și scăderea efectului termic al reacției. Se constată pentru seria de reacții discutată modificarea antibatică a energiilor de activare și căldurilor de reacție.

Notînd pentru ecuația [2—139] energia stării inițiale U_i și finale U_f, aceste mărimi pot fi reprezentate prin:

$$U_i = -(A_{C=C} + \Delta E_{R_1\dot{C}} + \Delta E_{R_2C=C}) \qquad [2-143]$$

$$U_f = -(2A_{C-C} + \Delta E_{R_1C} + \Delta E_{R_2\dot{C}}) \qquad [2-144]$$

unde: $A_{C=C}$ și A_{C-C} — energiile legăturii duble respectiv simple dintre atomii de carbon; $\Delta E_{R_1\dot{C}}$, ΔE_{R_1C} — energiile de conjugare ale grupei R_1 în radicalul inițial și molecula finală (supraconjugarea cu grupa alilică); $\Delta E_{R_2C=C}$ și $\Delta E_{R_2\dot{C}}$ — energiile conjugării grupei R_2 în monomer și în radicalul final.

În timpul actului chimic pentru oricare din configurațiile nucleelor C_1, C_2 și C_3 energia U a sistemului se poate reprezenta ca suma energiei radicalului cvasialilic A_{CCC} și energiile de conjugare ΔE_{R_1CCC}, ΔE_{R_2CCC} ale grupelor R_1, R_2 cu radicalii cvasialilici:

$$U = -(A_{CCC} + \Delta E_{R_1CCC} + \Delta E_{R_2CCC}) \qquad [2-145]$$

Astfel, în această ultimă ecuație, energia radicalului cvasialilic nu depinde de grupele R_1, R_2 și este determinată doar de dispunerea nucleelor C_1, C_2, C_3, în timp ce energiile de conjugare ΔE_{R_1CCC} și ΔE_{R_2CCC} depind simultan de dispunerea nucleelor și natura grupelor R_1 și R_2. Reprezentarea energiei sistemului prin două componente — una depinzînd de R_1, R_2, iar alta independentă, este justificată de faptul că energia radicalului cva-

Scanned with OKEN Scanner

sialilic este mult mai mare decît cea a energiilor de conjugare caracteristice grupelor R_1 și R_2.

Cu cît configurația nucleelor C_1, C_2, C_3 este mai apropiată de cea inițială, cu atît ΔE_{R_1ccc} și ΔE_{R_2ccc} sînt mai apropiate respectiv de $\Delta E_{R_1\dot{c}}$ și $\Delta E_{R_2C=C}$. Impunînd modificării lui ΔE_{R_1ccc} și ΔE_{R_2ccc} asemenea condiții, se pot găsi soluțiile în care valoarea globală a energiei de conjugare a sistemului în ansamblu ($\Delta E = \Delta E_{R_1ccc} + \Delta E_{R_2ccc}$) reprezintă funcția liniară a unui parametru α care variază monoton în timpul transformării de la 0, în starea inițială, la 1, în cea finală. Pentru a satisface aceste condiții este necesar ca dependența ΔE de α să aibă forma:

$$\Delta E = \Delta E_i + \alpha(\Delta E_f - \Delta E_i) \qquad [2-146]$$

în care: $\Delta E_i = \Delta E_{R_1\dot{c}} + \Delta E_{R_2C=C}$ — energia globală de conjugare în starea inițială; $\Delta E_f = \Delta E_{R_1C} + \Delta E_{R_2C}$ — energia globală de conjugare a stării finale. Din ecuația [2—146] rezultă:

$$\alpha = \frac{\Delta E - \Delta E_i}{\Delta E_f - \Delta E_i}. \qquad [2-147]$$

Pentru ca α să se modifice în timpul reacției de la 0 la 1 se impune ca ΔE să varieze monoton între ΔE_i și ΔE_f, crescînd sau micșorîndu-se după cum $\Delta E_f > \Delta E_i$ sau invers.

În baza discuției de mai sus, hidrocarburile cu dublă legătură se pot dispune într-o serie, în funcție de valorile crescătoare ale coeficientului de conjugare al grupei conjugate cu dubla legătură. Cu cît este mai mare acest coeficient de conjugare cu atît este mai mare reactivitatea monomerului.

Teoria reactivității radicalice ideale este aplicabilă în special la hidrocarburi. Pentru molecule conținînd heteroatomi, este necesar să se ia în considerare încă două împrejurări. Atomii de halogen, azot, oxigen, sulf, etc. sînt mai electronegativi decît cei de hidrogen și carbon. Din acest motiv înlocuirea hidrogenului cu un heteroatom provoacă deplasarea sarcinii legăturilor π în domeniul heteroatomului, în virtutea unui efect inductiv. Aceasta modifică cîmpul efectiv în care se mișcă π—electronii. Pe de altă parte, heteroatomii conțin perechi electronice neparticipante capabile în condiții determinate să participe la formarea legăturilor chimice împreună cu p-electronii legăturii scurte și radicalii liberi (*efect mezomer*). Influența acestor factori asupra energiei de activare se cunoaște sub numele de *„efect polar"*. Dacă substituienții heteroatomici conțin legături scurte, de tipul C=O, C≡N, se impune luarea în considerare și a *efectului de conjugare*.

M. Evans și colab. [131, 132] au cercetat influența efectului inductiv asupra energiei de activare a creșterii lanțului în polimerizarea radicalică, bazat pe teoria electrostatică formulată de H. Eyring [133]. În molecula etenei fiecare atom de carbon prezintă aceeași încărcare a electronilor π. Dacă în această moleculă se introduce un substituient mai electronegativ X, atunci atomul de carbon cel mai apropiat, capătă o sarcină negativă suplimentară a electronilor π $-e_M$, iar cel mai îndepărtat un exces pozitiv, $+e_M$. O sarcină pozitivă suplimentară, datorită deplasării electronilor

Scanned with OKEN Scanner

obține și atomul de carbon aparținînd unui radical ($+e_R$). Prin apropierea sa de monomer:

$$\overset{+e_R}{X \leftarrow \dot{C}} \quad \overset{+e_M}{C} \overset{-e_M}{=\!=} C \rightarrow X \qquad [2-148]$$
$$1 \quad 2 \quad 3$$

se creează o respingere suplimentară, determinînd creșterea energiei de activare, în starea de tranziție. S-a arătat [70] că prin apropierea unui atom de extremitatea negativă a dipolului moleculei, se produce o respingere mai puternică decît prin apropierea de o particulă nedipolică. Un efect invers este de așteptat atunci cînd atomul se apropie de capătul pozitiv al dipolului. Studiul influenței polarității moleculei asupra energiei de activare ale unor reacții heterogene între atomi și radicali, a dovedit că polarizarea moleculei scade energia de activare, atunci cînd atomul sau radicalul reacționează cu capătul pozitiv al dipolului [70].

Legătura dintre electronegativitatea atomului cu electronul neîmperecheat și energia de activare a reacțiilor radicalice la care acesta ia parte, a fost stabilită în lucrările lui H. P r i t c h a r d [134, 135]. S-au considerat patru reacții caracterizate prin efect termic nul (± 1 Kcal/mol), comparîndu-se energiile de activare și electronegativitatea X:

	E Kcal/mol	X,eV	
$\dot{Cl} + H-CH_3 \rightarrow HCl + \dot{C}H_3$	3,9	9,5	[2—149]
$\dot{H} + H-CH_3 \rightarrow H_2 + \dot{C}H_3$	10,0	7,2	[2—150]
$\dot{C}F_3 + H-CH_3 \rightarrow CF_3H + \dot{C}H_3$	10,3	>6	[2—151]
$\dot{C}H_3 + H-CH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3$	13	6	[2—152]

Se constată că ridicarea electronegativității radicalului este însoțită de scăderea energiei de activare. Pentru a explica acest efect, s-a presupus [138] că pe măsura creșterii electronegativității radicalului, scade respingerea la apropierea particulelor, energia de conjugare în starea de tranziție, devenind neglijabilă. Reacțiile [2—149]—[2—152] fiind termoneutrale, energiile de activare atît în sens direct cît și invers vor fi egale, deci:

	E Kcal/mol	
$\dot{C}H_3 + H-Cl \rightarrow CH_4 + \dot{Cl}$	$\sim$ 3,9	[2—153]
$\dot{C}H_3 + H-H \rightarrow CH_4 + \dot{H}$	10	[2—154]
$\dot{C}H_3 + H-CF_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}F_3$	$\sim$ 10,3	[2—155]
$\dot{C}H_3 + H-CH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3$	$\sim$ 13	[2—156]

În seria [2—153]—[2—156] radicalul atacant este același, iar diferența dintre energiile de activare trebuie legată de polaritatea diferită H—R, care în reacțiile [2—153]—[2—156] are aceeași valoare cu electronegativitatea radicalului în sistemul [2—149]-[2—152].

Scanned with OKEN Scanner

Deci în general dacă doi atomi A și B de electronegativitate apropiată generează o moleculă biatomică A—B, energia acesteia este aproximativ egală cu semisuma energiilor de legătură ale moleculelor A—A și B—B [136]. Dacă electronegativitățile A și B diferă, energia legăturii A—B este întotdeauna mai mare, în valoare absolută, decît cea calculată ca mai sus; diferența între aceste valori crește odată cu creșterea diferenței electronegativității A, B. Astfel deplasarea norului electronic în molecula A—B spre domeniul atomului mai electronegativ, favorizează legături mai rezistente decît în cazul unei densități electronice uniforme.

Aplicînd această teorie studiului stării de tranziție (luînd drept exemplu reacția dintre radicalul metil și etenă) [2—147] se ajunge la concluzia că scăderea nivelului energetic al acesteia, determinată de efecte polare nu coboară obligatoriu nivelele stărilor inițială și finală. Deci introducerea substituienților heteroatomici în radicalul metil sau etenă produce scăderea energiei de activare, contrar regulii stabilite la influența efectului de conjugare cînd s-a făcut abstracție de influențe polare. Această consecință devine deosebit de importantă atunci cînd substituienții celor două particule reactante modifică diferit electronegativitatea atomului de carbon din radicalul cvasialilic.

2.5.2. Capacitatea de homopolimerizare radicalică a monomerilor

În genere se apreciază că reactivitatea monomerului influențează pe de o parte viteza *homopolimerizării radicalice* [137—142], iar pe de altă parte microstructura lanțurilor macromoleculare obținute [143], deci etapele principale în care intervine acest factor sînt inițierea și creșterea lanțului.

Condiția de bază pentru realizarea *homopolimerizării vinilice* este aceea ca monomerii supuși reacției să fie apți pentru adiția la radicali liberi, capabili să regenereze specii active de același tip [49].

S-a constatat că influențe predominante asupra vitezei homopolimerizării radicalice exercită activitatea radicalului, confirmată experimental prin cercetarea seriei de monomeri: butadienă < stiren < metacrilat de metil < < acrilat de metil < acetat de vinil [144], la care se adaugă totuși reactivitatea monomerilor atît de diferiți ca structură chimică, (determinată de efectul steric, polaritate, conjugare). S-a impus din acest motiv cercetarea influenței structurii intime a monomerului asupra procesului de polimerizare radicalică, stabilindu-se astfel o serie de concluzii importante pentru conducerea acestuia.

În funcție de *structura centrului activ* și *reactivitatea sa în homopolimerizarea radicalică*, toți monomerii vinilici pot fi clasificați în trei grupe [144]:

Prima — cuprinzînd *etilena* și *unii derivați alchilici ai acesteia*, în care substituienții sînt separați de grupa metilică printr-un atom de carbon fixat prin legături σ (clorura de alil, alilbenzenul, etc.) și care conține monomeri ce manifestă slabă afinitate pentru radicali, dar care produc în schimb macroradicali în creștere deosebit de reactivi.

Scanned with OKEN Scanner

A doua include *monomeri ca butadienă, stiren şi alte combinaţii de tip aromatic şi heterociclic în care grupa vinilică conţine substituienţi aromatici şi duble legături carbon-carbon.* Aceştia se caracterizează printr-o activitate importantă a moleculei dar o activitate redusă în radicalul polimer şi care se polimerizează uşor pe cale radicalică.

În sfîrşit *o ultimă categorie* se referă la *derivaţii etilenei în care grupa vinilică se conjugă cu un heteroatom* (acetat de vinil, N-vinilcarbazol, N-vinilpirolidonă, clorură de vinil, acrilonitril, acrilaţi, metacrilaţi, etc.). Ei se caracterizează printr-o înaltă activitate în procesul de polimerizare radicalică şi din acest motiv sînt foarte frecvent utilizaţi pentru acest scop.

Tabela 63

Valorile absolute ale constantei vitezei de creştere şi întrerupere în funcţie de efectul de conjugare [143]

Monomerul	Constanta vitezei l. mol^{-1} s^{-1}			
	k_2^*		$k_3 \times 10^{7**}$	
	30°C	60°C	30°C	60°C
Acrilat de metil]	720	2090	0,22	0,47
Metacrilat de metil	350	705	1,5	1,8
Acrilonitril	—	1960	—	60
Metacrilonitril	29	184	1,1	2,3
Acetat de vinil	990	2300	2,0	2,9
Clorură de vinil	6800	12300	1200	2300

*)k_2 — Constanta vitezei de creştere; **)k_3 — Constanta vitezei de întrerupere

În tabela 63 se pot urmări vitezele de creştere în reacţia de polimerizare la o serie de monomeri, comparativ cu etilena. Ordinea vitezelor, în funcţie de substituient este în acest caz următoarea:

$$Cl > O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 > \overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3 \cong CN > CH_2=CH_2 \qquad [2-157]$$

determinată în principal de energia de conjugare a substituientului cu dubla legătură a monomerului.

Urmărind la o serie de monomeri, care prezintă un important efect de conjugare, energia de stabilizare prin rezonanţă a radicalului de către un substituient conjugat, comparativ cu cea a monomerului, rezultă că prima este mai mare (Tabela 64).

Pentru trei dintre cei patru monomeri discutaţi în tabela 64 — acrilat de metil, stiren, butadienă, stabilizarea prin rezonanţă a radicalilor corespunde structurilor [2—158], [2—159], [2—160] [143], formate prin conjugarea

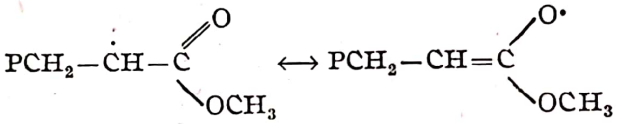
Scanned with OKEN Scanner

Tabela 64

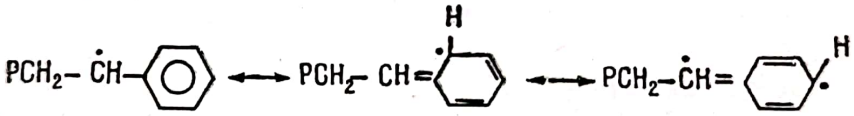
Energiile de stabilizare prin rezonanță a monomerilor și radicalilor corespunzători în polimerizarea radicalică [143]

Monomerul	Substituientul conjugat	Valoarea relativă k_i, la 60 °C	Energia de stabilizare prin rezonanță Kcal/mol	
			Legătură dublă	Radical
Acetat de vinil	$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	23,0	1,7	4
Metacrilat de metil	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$	7,05	4,2	23
Stiren		1,45	4,2	24,5
1,3 butadienă	$-CH=CH_2$	1,00	6,0	25

atomului de carbon care posedă electronul neîmperecheat cu grupe nesaturate adiacente:



[2—158]



[2—159]

$$PCH_2-\dot{C}H-CH=CH_2 \longleftrightarrow PCH_2-CH=CH-\dot{C}H_2 \qquad [2-160]$$

P-polimer

La acetatul de vinil radicalul polimer [2—161] nu prezintă o comportare asemănătoare, deoarece atomul de oxigen învecinat nu dispune de capacitatea de a reține opt electroni pe orbitalii mai îndepărtați. În acest caz:

$$PCH_2-\dot{C}H-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longleftrightarrow PCH_2=\dot{O}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad [2-161]$$

Scăderea constantei k_2, observată atunci cînd o grupă metil se substituie în poziția α a unui monomer olefinic (spre exemplu metacrilat de metil față de acrilatul corespunzător, metacrilonitrilul comparativ cu acrilonitrilul) se atribuie pe de o parte stabilizării prin rezonanță și pe de altă parte prin împiedicările sterice produse la gruparea nou introdusă.

În genere se constată că un monomer mai reactiv conduce la un radical conjugat mai puțin activ și invers.

Scanned with OKEN Scanner

În afară de tipurile amintite, alte molecule uşor polimerizabile sînt cele ce prezintă mai mult decît o dublă legătură. Din această categorie fac parte monomerii conţinînd două grupe vinil de natura divinilbenzenului, etilendimetacrilatului, sau o pereche de duble legături ca butadienă, izopren. În primul caz, polimerizarea conduce de obicei la consumarea unei singure grupe vinil, polimerul conţinînd grupări vinilice laterale, capabile de reacţii ulterioare. Polimerizarea celui de al doilea grup decurge de obicei prin adiţie 1,4 polimerul rezultat conţinînd legături nesaturate în lanţul principal.

O problemă interesantă a polimerizării etenelor 1,2 disubstituite o constituie cercetarea reactivităţilor relative ale izomerilor geometrici. Prin compararea reactivităţilor relative ale izomerilor *cis* şi *trans* s-a constatat că izomerul cel mai nestabil termodinamic nu este şi cel mai reactiv aşa cum ne-am aştepta. Izomerii *trans* sînt în genere mai reactivi, capabili după părerea unor autori [145] de rezonanţă în stare de tranziţie [145, 146].

Influenţa efectelor polare asupra reacţiilor de homopolimerizare s-au cercetat la o serie de monomeri *para* substituiţi ai stirenului ce includ: *p-metoxi, p-metil, p-fluor, p-clor, p-brom, p-cianostiren* [147]. Monomerii stirenului conţinînd substituienţi cu caracter *electronoacceptor* mai accentuat determină constante globale de reacţie mai pronunţate, în explicarea efectului polar luîndu-se în considerare de obicei şi structuri ionice în stare de tranziţie.

Reactivitatea moleculelor polimerizabile este sensibil influenţată de a doua caracteristică proprie şi anume de *polaritate*, — definită ca suma efectelor polarizării staţionare şi capacităţii de polarizare.

Literatura [144] oferă date care demonstrează rolul deosebit de important al capacităţii de polarizare pentru polimerizarea radicalică. Astfel în tabela 65 se vede că în etapa de creştere a lanţului, constantele vitezei în seria stirenilor 4-substituiţi se măresc mai rapid pe măsura creşterii polarităţii decît cele ale copolimerizării aceloraşi monomeri cu stirenul. Această com-

Tabela 65

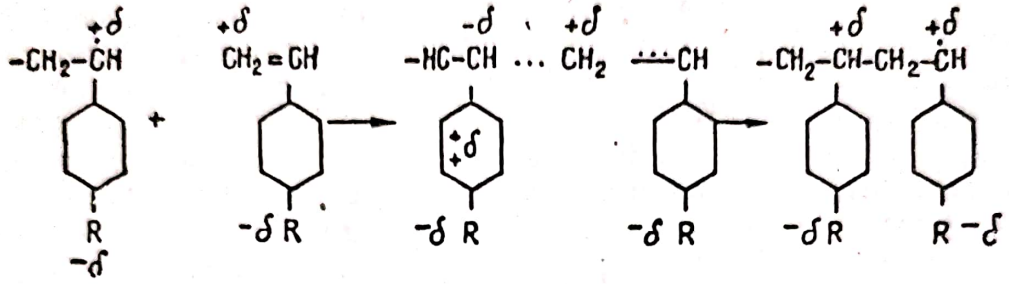
Constantele vitezelor de homopolimerizare a unor monomeri din seria stirenului la 60 °C [144]

Monomeri din seria stirenilor 4 X-substituiţi în care X:	Constanta vitezei de reacţie				
	Homopolimerizarea globală $l^{0,5}/mol^{0,5} \cdot s \cdot 10^5$	Creşterea lanţului l/mol·s	Întreruperea lanţului l/mol·s·10^7	Iniţierea $s^{-1} \cdot 10^6$	Creşterea lanţului în copolimerizare l/mol·s
$N(CH_3)_2$	5,3	71	1,3	7,2	111
OCH_3	6,4	147	3,8	7,4	141
H	6,0	178	6,5	7,5	178
F	9,7	302	11,4	11,6	263
Cl	11,8	432	19,6	14,5	330
Br	11,8	436	19,9	14,6	330
I	12,4	476	23,0	15,5	355
CN	19,2	1037	73,2	24,9	562
NO_2	23,0	1440	119	30,5	684

Scanned with OKEN Scanner

portare pare curioasă dacă se ține seama că valori superioare ale sarcinii pozitive aparținînd grupei vinilice determină mărirea respingerii reciproce dintre radicalul încărcat în această grupă, consecința fiind scăderea energiei de activare în etapa de propagare. Datele experimentale, contrazic însă această concluzie.

Plecînd de la ideea că în starea de tranziție se produce o asemenea redistribuire a *densității electronice* în *cuplul reactant radical*: *monomer*, aflat într-o situație energetică mai convenabilă decît cea inițială, procesul poate fi reprezentat prin:



[2—162]

Excepție de la această regulă fac monomerii cu substituienți de tip OCH_3, $N(CH_3)_2$. Datele experimentale privind viteza polimerizării lor sînt mai coborîte, iar cele calculate, mai mari ca ale stirenului. Din acest motiv este necesară acceptarea ideei de *autofrînare* a procesului de polimerizare a monomerilor conținînd acest tip de substituienți.

Interacțiunea radicalului cu electronii π ai grupei vinilice aparținînd monomerului se produce prin trecerea acestora în stare activă, analog cu excitarea sistemului electronic al dublei legături în condițiile iradierii cu radiații ultraviolete a moleculei de monomer. Cu cît este mai puternică interacțiunea substituientului aromatic sau heterociclic cu grupa vinilică cu atît molecula trece mai ușor în stare excitată sub acțiunea cuantelor luminoase. Banda caracteristică de absorbție se va deplasa în acest caz spre domeniul lungimilor de undă mai mari, deci, energiile trecerilor electronice vor fi mai mici, rezultînd că ele variază simbatic cu energiile de activare ale reacțiilor de polimerizare ale radicalului cu grupele vinilice ale monomerului. (Tabela 66.) Fac excepție de la aceasta 4-amino și 4-metoxistirenul.

Întrucît energiile trecerilor electronice sînt legate de capacitatea de polarizare a moleculelor monomere prin dependențe inverse rezultă concluzia că în starea de tranziție afinitatea moleculei monomerului pentru macroradicalul în creștere, respectiv activitatea în homopolimerizare este determinată tocmai de capacitatea de polarizare.

În unele cazuri, (2-vinilnaftalină, acenaftilenul, ș.a.) legea dependenței simbatice a energiilor de activare ale polimerizării de energiile trecerilor electronice nu este valabilă, ceea ce se explică prin faptul că între capacitatea de polarizare a moleculei monomere și cea a centrului activ nu există

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 66

Caracteristicile spectrale și activitatea monomerilor stirenici în procesul de homopolimerizare [144]

Caracteristica	4-amino-stiren	4-metoxi-stiren	Stiren	4-metil stiren	2, 4, 5 tri-metilstiren	4-fluor stiren	4-clor stiren	4-brom-stiren	4-cian stiren	4-nitro-stiren
Energia de trecere electronică exprimată în maximul benzii roșii de absorbție, erg × 10^{15}	7026	7556	7986	7921	7829	8217	7859	7738	7674	6628
Energia de activare a creșterii lanțului în homopolimerizare, cal/mol	—	7860	7250	—	—	7110	6730	6720	5810	5470
Energia de activare a creșterii lanțului în copolimerizarea cu stirenul, cal/mol	—	7670	7250	—	—	7150	6890	6880	6260	6020
Constanta Hammet	−0,66	−0,268	0,0	0,017	—	0,062	0,227	0,232	0,268	0,778

Tabela 67

Caracteristicile spectrale ale monomerilor şi activitatea acestora în procesul de homopolimerizare [144]

Monomer, polimer	Puterea oscilatorului	Lungimea de undă efectivă a benzii roşii de absorbţie mμ	Capacitatea de polarizare a centrului de reacţie $c \cdot 10^{-3}$	Constanta de polimerizare, la 70°, $[M] \cdot min^{-1} \cdot 10^4$
Acenaftilen	0,22	317	0,45	6,4
Poliacenaftilen	0,18	298	1,35	9,1
Poli(1-polivinil naftalină)	0,80	220	—	—
Stiren	0,20	251	1,72	9,4
Polistiren	0,001	200	—	—
2-vinilnaftalină	1,50	242	2,78	18,0
Poli(2-vinil naftalină)	1,10	219	—	—
4-vinildifenil	0,73	279	3,16	24,8
Poli(4-vinildifenil)	0,37	260	—	—
4-vinil 4-metildifenil	0,82	281	3,42	29,4
Poli(4-vinil 4-metildifenil)	0,44	261	—	—

o dependenţă directă. Din datele tabelei 67 rezultă că activitatea monomerilor în homopolimerizare creşte pe măsura creşterii capacităţii de polarizare a centrului activ corespunzător.

Capacitatea de polarizare determină deci esenţial influenţa moleculei monomerului asupra parametrilor cinetici principali ai procesului de polimerizare.

În sfîrşit, se cere relevată influenţa factorului steric, impus de dimensiunile substituienţilor prezenţi în molecula monomerului, asupra capacităţii lor de homopolimerizare. S-au cercetat în acest caz diferite serii de monomeri, conţinînd substituienţi de dimensiuni variabile. Astfel, cercetînd corelaţia dintre entalpia de activare a polimerizării (ΔH Kcal/mol) şi constanta vitezei de iniţiere a acestui proces, în seria metacrilat de metil, acrilat de metil, etil, *n*- şi *i*-butil, terţiar butil şi octil, se obţin rezultatele din tabela 68 [148], care dovedesc puternica frînare sterică a polimerizării, în faza de iniţiere, pe măsura măririi volumului substituientului. Asemenea efecte se observă şi în etapa de creştere şi cîteva rezultate privind modificarea valorii constantei de viteză pe măsura creşterii dimensiunilor substituientului rezultă din tabela 69 [49]. Diferiţi monomeri din seria stirenului se dispun din acest punct de vedere în următoarea ordine [149]:

Trimetilalilmetan〉Stiren〉Trimetilvinilmetan〉Trifenilalilmetan [2—163]

Dacă ne referim la olefinele substituite prezentate în tabela 69, atacul radicalic asupra monomerului se produce aproape exclusiv prin participarea grupei CH_2, rezultînd astfel un nou radical care se stabilizează prin intermediul substituienţilor, predominant, pe calea adiţiei cap-coadă.

Numeroşi monomeri, deşi susceptili să atace radicalii liberi, nu polimerizează deoarece constanta vitezei de creştere este zero. Există în literatură

Tabela 68

Dependența vitezei de inițiere a polimerizării radicalice de dimensiunile substituenților din monomer [148]

Temperatura °C	[Inițiator]·10³ mol/l	k_i 1/mol·s	H Kcal/mol
		Metacrilat de metil	
50	1,653	0,968±0,044	18,87±0,36
60	0,4132	0,281±0,051	
70	0,1653	0,431±0,113	
		Acrilat de metil	
45	0,348	2,378±0,213	17,2 ±0,61
50	0,348	2,568±0,101	
60	0,348	6,907±0,256	
		Acrilat de etil	
50	0,3097	3,783±0,172	15,83±0,78
60	0,3097	8,067±0,120	
70	0,0619	17,018±0,320	
		Acrilat de *n*-butil	
50	0,3097	3,213±0,192	19,17±0,75
60	0,3097	8,235±0,290	
70	0,0619	19,586±0,400	
		Acrilat de *i*-butil	
50	0,8256	2,733±0,202	20,20±0,86
60	0,4128	7,186±0,172	
70	0,124	18,089±0,463	
		Acrilat de terțiar butil	
50	0,992	1,734±0,175	21,34±0,59
60	0,496	5,031±0,78	
70	0,1653	12,954±0,265	
		Acrilat de *n*-octil	
50	0,8256	2,198±0,16	22,81±0,92
60	0,4128	7,064±0,36	
70	0,124	17,993±0,35	

Tabela 69

Valorile constantei vitezei de creștere și ale căldurilor de polimerizare pentru cîțiva monomeri [49]

Monomerul	k_2, mol·l·s^{-1} 60 °C	Căldura de polimerizare Kcal/mol
Stiren	176	16,4
α-metilstiren	—	9,0
Acrilat de metil	2090	18,7
Metacrilat de metil	734	13,0

Scanned with OKEN Scanner

numeroase date cu privire la asemenea substanțe, inapte de homopolimerizare, dar utilizabile în schimb cu succes în procesul de copolimerizare, deși reacția bazată pe autocreștere este imposibilă. Copolimerizarea poate fi ea însăși extinsă pe această cale, incorporînd în copolimer substanțe considerate în genere nepolimerizabile de natura SO_2, CO etc.

În afară de cele expuse pînă acum este interesantă polimerizarea unor monomeri neobișnuiți cum ar fi *p*-xilenul și derivații săi [150]. Deși mecanismul polimerizării acestora nu este încă perfect elucidat, se presupune în genere că este de natură radicalică.

Toți factorii enumerați, caracterizînd structura monomerului, influențează nu numai viteza proceselor de homopolimerizare, dar și microstructura catenelor obținute. Studii calitative asupra stereoselectivității reacțiilor de polimerizare radicalică, s-au efectuat cu acrilați de izopropil și ciclohexil [151] și cu o serie de esteri vinilici incluzînd acetatul de vinil, mono-, di- și tricloracetat de vinil, trifluoracetat de vinil [152]. Pentru a obține rezultate comparative privind *stereoregularitatea* polimerilor obținuți, aceștia s-au sintetizat la aceeași temperatură (60 °C) și prin hidroliză s-au transformat în poli(alcooli de vinil) corespunzători, și au fost supuși apoi unor studii de solubilitate și umflare. Polimerul cu gradul de umflare cel mai redus, s-a caracterizat ca cel mai cristalin, respectiv cu cel mai mare grad de *stereoregularitate* (tabela 69). Rezultatele astfel obținute au fost confirmate de difracția cu raze X.

Diferențele în *stereoregularitatea* compușilor cuprinși în tabela 70 se atribuie *stereoselectivității* reacțiilor de polimerizare, cauzate mai ales de factorul polar [143].

Tabela 70

Influența structurii monomerului asupra tacticității în cazul polimerizării esterilor vinilici [143]

Monomerul R, în structura: $CH_2 = CHOCOR$	$\eta_{sp/c}$ dl/g	Gradul de umflare la 70 °C
CH_3	4,9	
CH_2Cl	1,5	21
$CHCl_2$	0,9	5
CCl_3	0,9	6
CF_3	1,2	4

2.5.3. Particularitățile polimerizării radicalice

Particularitățile polimerizării radicalice decurg pe de o parte din deosebirile constatate între acestea și reacțiile treptate de policondensare, iar pe de altă parte din distincții și unele asemănări cu polimerizarea cationică și anionică.

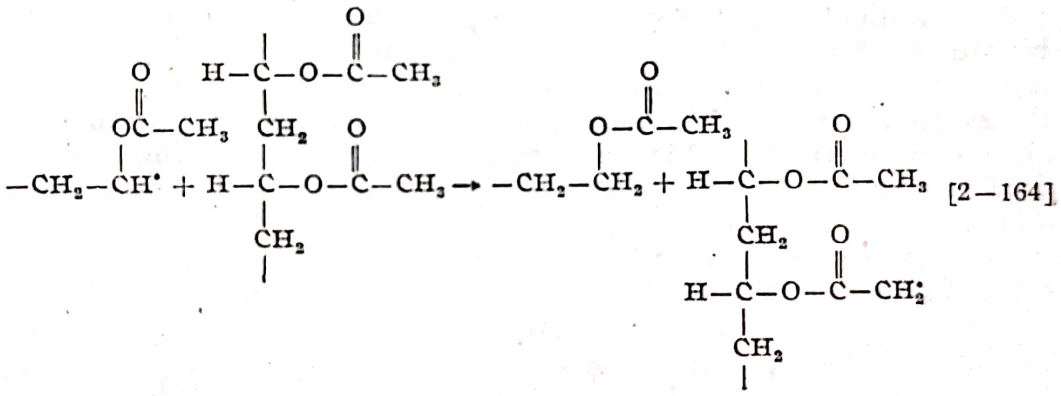
Privind comparativ polimerizarea radicalică și policondensarea se constată că în primul caz, chiar în primele momente, amestecul de reacție constă din monomer nereacționat și polimer cu o masă moleculară ridicată, prin prelungirea procesului neavînd loc continuarea creșterii lungimii lanțului.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, o moleculă de poli(metacrilat de metil) odată formată nu-şi mai creşte progresiv masa moleculară pînă la terminarea reacţiei.

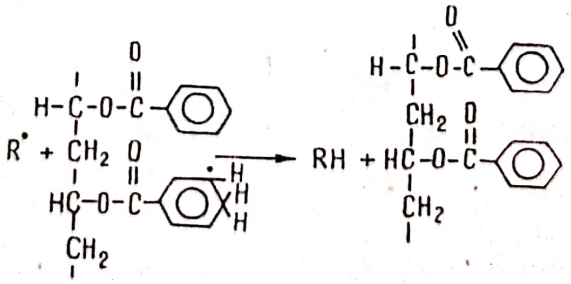
Condensarea însă a unor reactanţi de natura etilenglicolului cu acidul tereftalic sau a hexametilendiaminei cu acid adipic se distinge prin desfăşurarea în trepte evoluînd de la parteneri simpli la di-, tri-, tetrameri, etc. pînă la compuşi cu mase moleculare ridicate. În acest caz chiar la conversii de 99%, gradul mediu de polimerizare poate atinge valori de abia 100, în mediul de reacţie identificîndu-se doar foarte mici cantităţi de polimer atingînd GP = 1000. În contrast, la aceeaşi conversie toţi compuşii macromoleculari obţinuţi prin polimerizare radicalică prezintă mase moleculare foarte mari.

Se cunosc însă şi excepţii de la această regulă. Polimerii vinilici, mai ales cei caracterizaţi prin structuri „susceptibile" la atacul radicalic, conduc pe seama reacţiilor de transfer de lanţ la o creştere a masei moleculare. Asemenea reacţii sînt favorizate de temperaturi ridicate cînd legăturile covalente devin mai slabe, iar atomii de hidrogen mai susceptibili la atacul radicalic. Polietilena spre exemplu, la temperaturi superioare celei la care se obţine suferă procese intensive de ramificare prin transfer; poli(acetatul de vinil) chiar la temperaturi inferioare prezintă aceeaşi comportare. Deşi toţi atomii de hidrogen aparţinînd acestui polimer sînt apţi pentru transfer, se presupune [153] că favorizaţi sînt cei provenind din funcţiunea acetat:



[2—164]

Macroradicalul obţinut prin reacţia [2—164] poate reacţiona în continuare cu molecule de monomer conducînd la lanţuri lungi ramificate. Transformări asemănătoare suferă şi benzoatul de vinil, probabil după următorul mecanism:



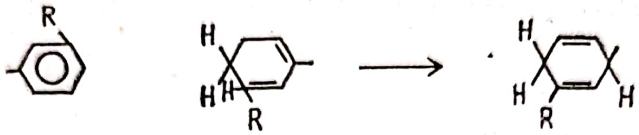
[2—165]

Scanned with OKEN Scanner

Fiind de natură alilică doi asemenea radicali se pot cupla sau disproporționa:

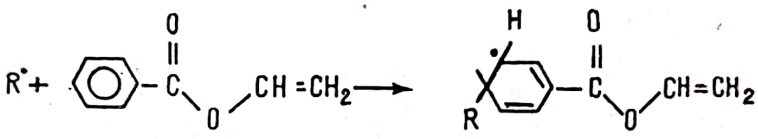
[2—166]

sau



[2—167]

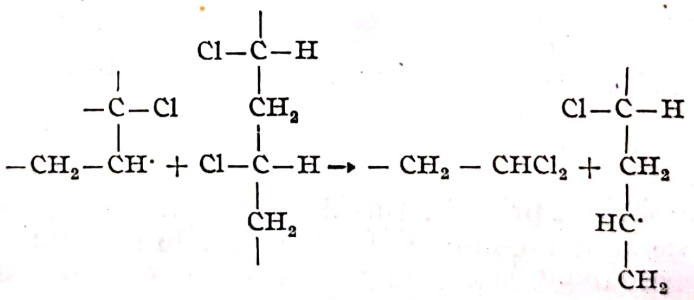
O reacție similară a radicalului R′ în creștere se poate produce în raport cu monomerul:



[2—168]

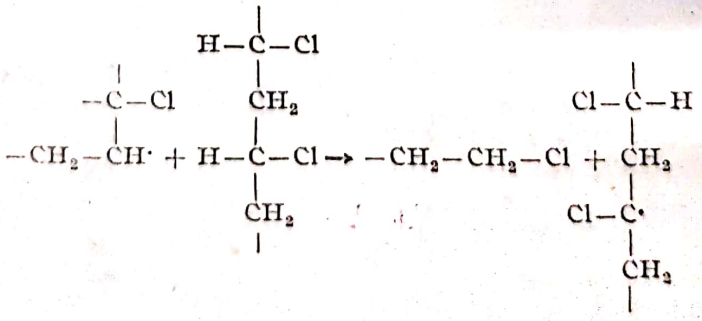
Noul radical format se stabilizează prin rezonanță urmînd reacții de recombinare sau disproporționare. Rezultatul este frînarea polimerizării și formarea unui polimer puternic ramificat.

Reacții de transfer de catenă se înregistrează și în timpul polimerizării altor monomeri [154, 155] cum este cazul clorurii de vinil, cînd nu se știe dacă predominantă este smulgerea halogenului sau a hidrogenului terțiar.



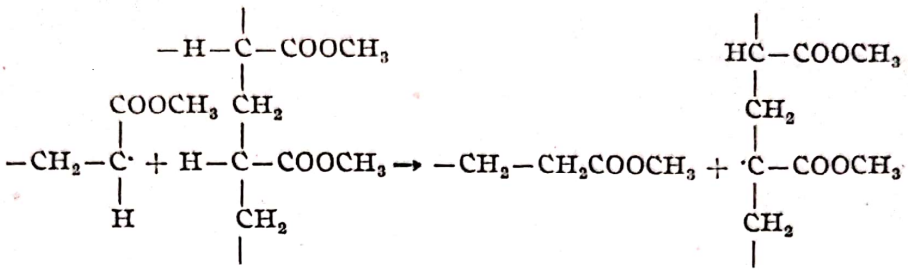
[2—169]

sau



[2—170]

Pare curios că monomerii neconjugaţi manifestă transfer de lanţ către polimerul corespunzător deşi radicalii ce intră în competiţie se caracterizează prin energie ridicată, la fel cu cei capabili de conjugare, producînd radicali de joasă energie. Astfel acrilaţii, mai ales de metil prezintă capacităţi de transfer către polimerii lor, ajutate de caracteristicile electronacceptoare ale grupelor ester care modifică densitatea electronică a hidrogenului terţiar aparţinînd polimerului:



[2—171]

Radicalul format poate adiţiona la acrilat, furnizînd structuri ramificate. Se presupune că efecte asemănătoare au loc şi în timpul polimerizării nitrilului acrilic [156].

Comparînd polimerizarea radicalică cu cea ionică apar diferenţe fundamentale în mecanismele de reacţie, chiar atunci cînd cele două procese se aplică aceluiaşi monomer. Mai mult, sînt cazuri cînd se manifestă diferenţieri mai pregnante între polimerizarea anionică şi cationică, decît între una dintre aceste căi şi cea radicalică, studiate la acelaşi monomer. Asemenea particularităţi, determină pe de o parte viteza şi modul de iniţiere a fiecărui proces de iniţiere iar pe de altă parte permite selecţia monomerilor celor mai adecvaţi pentru fiecare tip de reacţie (Tabela 71). Pe baza particularităţilor constatate în comportarea a numeroşi monomeri în timpul polimerizării omogene radicalice, anionice şi cationice s-au putut formula următoarele concluzii:

În primul rînd grupele finale caracterizînd *promotorii radicalici* în creştere reprezintă specii libere, iar cele de tip anionic sau cationic sînt întotdeauna asociate cu *contraionii* corespunzători. Excepţiile la această regulă sînt foarte rare (spre exemplu este cazul polimerizării în fază solidă).

Reţinerea *contraionului* de către capătul *macroionului* în creştere depinde de stabilitatea grupelor ionice finale, de natura chimică a contraionului, de polaritatea mediului, de prezenţa electroliţilor. Se pare că formarea perechii intime de *macroioni în creştere: contraion*, deci solvatarea ionului are un efect considerabil asupra evoluţiei reacţiei de polimerizare, mai ales asupra vitezei globale şi de întrerupere, asupra microstructurii lanţurilor.

Reacţiile de polimerizare radicalică, anionică şi cationică se diferenţiază net în privinţa mecanismului de întrerupere. Din acest punct de vedere apar apropieri în comportare între polimerizarea radicalică şi cationică, mai pregnante decît între cele două tipuri de procese ionice. Reacţiile radicalice şi majoritatea celor cationice prezintă două tipuri de cinetică a între-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 71

Capacitatea monomerilor olefinici de a polimeriza prin mecanisme radicalice, anionice şi cationice [143]

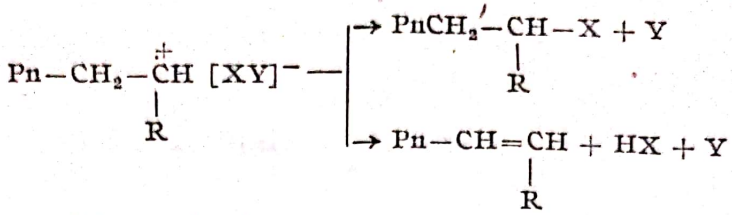
Monomerul olefinic	Structura monomerului	Iniţiere omogenă			Iniţiere heterogenă
		Radicalică	Cationică	Anionică	
Etenă	$CH_2=CH_2$	+	−	+	+
Propenă	$CH_2=CH-CH_3$	−	−	−	+
Butenă-1	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	−	−	−	+
i-butenă	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	−	−	+	−
Butadienă 1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	+	+	−	+
Izopren	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	+	+	−	+
Stiren	$CH_2=CH-C_6H_5$	+	+	+	+
Clorură de vinil	$CH_2=CH-Cl$	+	−	−	+
Clorură de viniliden	$CH_2=CCl_2$	+	+	−	−
Fluorură de vinil	$CH_2=CF_2$	+	−	−	−
Tetrafluoretenă	$CF_2=CF_2$	+	−	−	+
Eteri vinilici	$CH_2=CHOR$	−	−	+	+
Esteri vinilici	$CH_2=CHOCOR$	+	−	−	−
Esteri acrilici	$CH_2=CHCOOR$	+	+	−	+
Esteri metacrilici	$CH_2=C(CH_3)-COOR$	+	+	−	+
Acrilonitril	$CH_2=CH-CN$	+	+	−	+

+, Monomer capabil să polimerizeze pînă la mase moleculare mari;
−, Nu apare reacţia de polimerizare sau rezultă polimeri cu masă moleculară mică, oligomeri

ruperii lanţului: *recombinarea şi disproporţionarea*. În cazul radicalic acestea implică întotdeauna două particule în creştere:

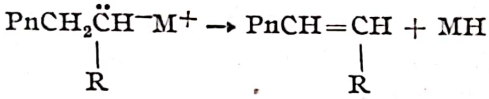
$$Pm-CH_2-\dot{C}H(R) + PnCH_2-\dot{C}H(R) \rightarrow \begin{cases} PmCH_2-CH(R)-CH(R)-CH_2-Pn \\ PmCH_2-CH_2(R) + PnCH=CH(R) \end{cases} \quad [2-172]$$

În cazul cationilor recombinarea şi disproporţionarea se produc de obicei între grupa finală a particulei în creştere şi contraionul aceleiaşi particule active:



[2—173]

Majoritatea reacţiilor anionice şi cîteva procese cationice prezintă particularitatea de a nu manifesta stadiul întreruperii, bineînţeles exceptînd reacţia *grupelor finale carbanionice* sau de *tip carbonium* cu solvenţi activi sau cu impurităţile care apar oricum, în toate procesele de polimerizare. Asemenea reacţii lipsite de stadiul întreruperii generează aşa-numiţi *polimeri vii* (crescători). Nu se poate însă generaliza că toate polimerizările anionice generează asemenea polimeri căci uneori este posibilă totuşi întreruperea prin disproporţionare, conform reacţiei:



[2—174]

Un alt punct de asemănare între polimerizarea radicalică şi cea cationică este că în ambele cazuri reacţia de transfer prezintă mare importanţă, în timp ce în polimerizarea anionică această reacţie este de mică însemnătate.

În sfîrşit, o ultimă caracteristică ce distinge polimerizarea radicalică de cea ionică este *tipul bimolecular* al întreruperii în primul caz. Participarea a două particule macroradicalice la îndeplinirea ultimului stadiu al polimerizării implică reducerea sensibilă a particulelor active şi în acelaşi timp necesitatea menţinerii în mediul de reacţie cel puţin a unei concentraţii de 10^{-8}—10^{-9} moli/radicali. În polimerizările anionice sau cationice nu există niciodată tendinţa ca două lanţuri ionice cu încărcare identică să reacţioneze, ceea ce dă posibilitatea atingerii unor valori mult mai mari ale concentraţiei particulelor crescătoare, fără ca dimensiunile lanţurilor finale să fie afectate. Din acest motiv, la polimerizarea omogenă concentraţia *carbanionilor* sau ionilor *carboniu* aparţinînd catenelor crescătoare poate atinge uşor valori de 10^{-2}—10^{-3} moli, asigurînd viteze de reacţie de 10^{4}—10^{5} ori mai mari decît reacţiile radicalice ale aceluiaşi monomer, energiile de activare ale propagării fiind comparabile.

O particularitate de importanţă practică ce delimitează reacţiile de polimerizare radicalică de cele ionice, constă în gama largă a metodelor fizice apte de a fi utilizate pentru iniţierea şi conducerea polimerizării radicalice. Acestea pot fi realizate cu bune rezultate în fază gazoasă, solidă sau lichidă, pentru ultima cale cunoscîndu-se *procedeele bloc, soluţie, precipitare, suspensie* şi *emulsie*. Fiecare din aceste tehnici prezintă caracteristici proprii, avantaje şi dezavantaje.

Reacţiile de polimerizare ionică se limitează aproape în întregime la metodele în soluţie sau bloc şi doar în ultimul timp s-au înregistrat realizări în stare cristalină şi în fază solidă.

Scanned with OKEN Scanner

2.5.4. Reacția de inițiere

Literatura de specialitate cunoaște o diversitate de metode și sisteme de inițiere a polimerizării radicalice, dintre care unele devenite clasice, aplicate în practica curentă, iar altele noi. Au apărut astfel recent, numeroase studii asupra polimerizării radicalice a monomerilor vinilici conținînd peroxizi metalici [157], derivați alchil-metalici [158], carbonili metalici [159], metale de tranziție [160], halogenuri ale metalelor de tranziție [161], chelați metalici [162] etc.

Majoritatea inițiatorilor uzuali, ca peroxidul de benzoil sau azobisizobutironitrilul, care produc radicali activi, nu sînt discriminatorii în comportarea lor față de diferiți monomeri producînd polimerizarea acestora cu viteze comparabile. Inițierea selectivă a polimerizării radicalice este un fenomen nou, cercetat mai ales în Anglia și Japonia și realizat în principal cu chelați metalici [163].

Pornind de la modalitatea formării centrelor active ale polimerizării radicalice, reacțiile de inițiere se pot grupa în cîteva *tipuri reprezentative* ca: *termopolimerizarea, fotopolimerizarea, polimerizarea sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie, polimerizarea în plasmă rece, mecano-chimică* sau a *inițiatorilor chimici obținuți prin diferite metode*. Ca un caz particular se conturează *polimerizarea selectivă*.

2.5.4.1. Termopolimerizarea

Polimerizarea termică se realizează prin încălzirea monomerilor nesaturați, fără adăugarea vreunui agent inițiator. În acest caz, promotorii lanțului macromolecular trebuie să apară prin scindarea termică a monomerului în radicali. Există foarte puține date privitoare la acest tip de inițiere, din cauza vitezei mici și a sensibilității apreciabile față de impurități (urme de substanțe cu caracter peroxidic, oxigen atmosferic) care pot masca inițierea pur termică. Date reproductibile s-au obținut doar pentru polimerizarea termică a stirenului, dar nici în acest caz mecanismul nu este pe deplin elucidat. S-a presupus că inițierea termică se produce prin formarea biradicalilor într-o reacție bimoleculară.

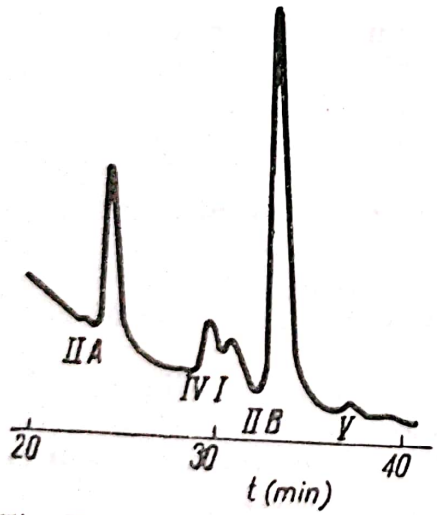


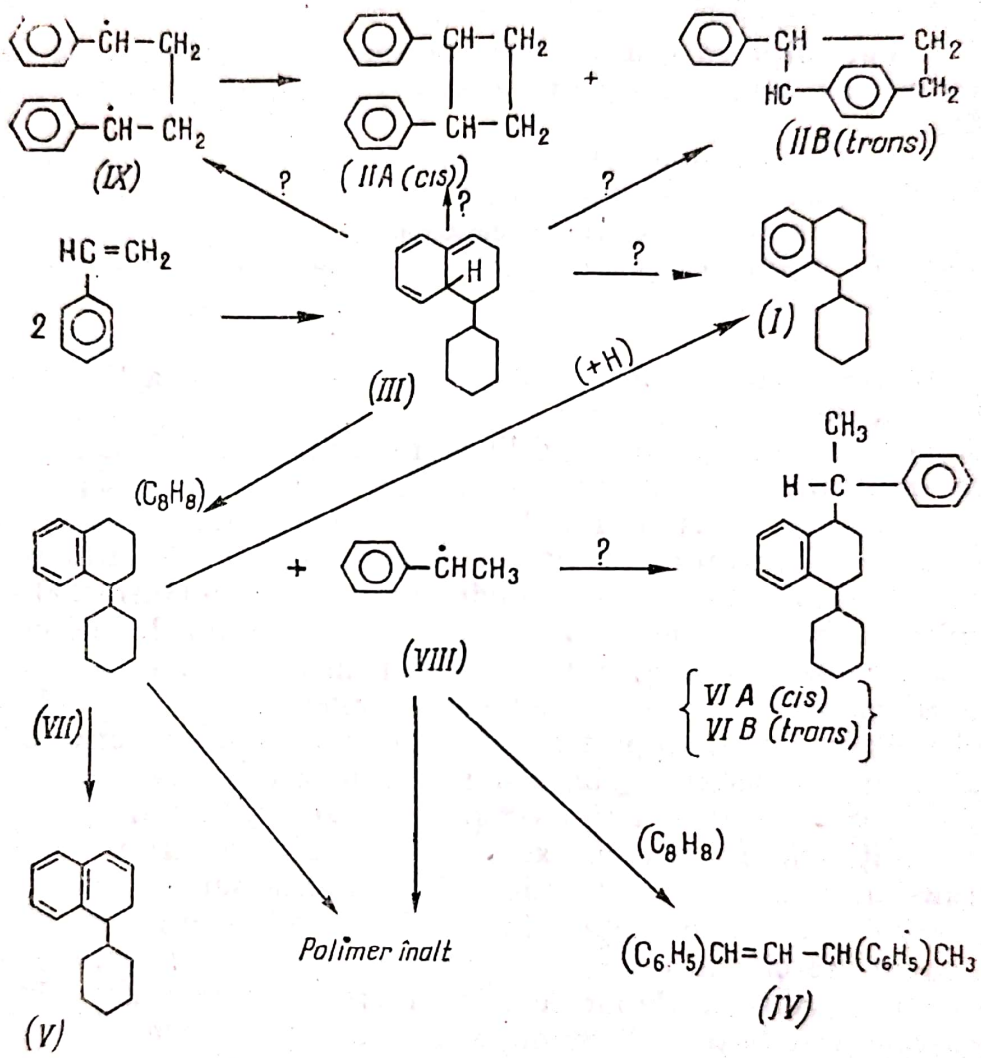
Fig. 57 Polimerizarea termică a stirenului: cromatograma în gaz a fracțiunii dimere (coloană QF—1, la 140°C):

I) 1-feniltetralină; II A) *cis* 1,2-difenilciclobutan; II B) *trans*-1,2-difenilciclobutan; IV) 1,3 difenilbutilen; V) 1-fenil-1,2-dihidronaftalen [164]

O schemă recentă este propusă de către W. G. Brown [164]. El pleacă de la datele lui K. F. Müller [165] care arată că polimerizarea termică a stirenului la 130°C dă o fracțiune dimeră, constînd din 1-feniltetralină (I) (70%) și 1,2 ciclobutan de configurație nespecificată (*cis* II*A* *sau* II*B*) (15%). F. R. Mayo a observat de asemenea formarea compusului (I) la încălzirea stirenului în prezența iodului, explicată de el

printr-un rearanjament de tip Diels-Alder sub forma unui dimer (III). Aceleaşi rezultate le obţin R. M. Dodson şi A. G. Zielka [168].

În polimerizarea pur termică W. G. Brown [169] identifică compusul (I) doar în cantităţi neînsemnate. Într-un studiu ulterior [164], avînd la bază fracţionarea polistirenului sintetizat termic şi identificarea fracţiunilor pe cale cromatografică (Fig. 57), autorul ajunge la concluzia că de fapt (I) nu este aşa cum s-a crezut mult timp componentă principală a polimerizării stirenului la temperatura de 130°C. El propune, în concordanţă cu rezultatele din figura 57 următoarea schemă:



Schema reacţiilor termice ale stirenului [164]

Această reprezentare admite ca şi cea a lui Mayo, formarea unui produs de condensare de tip Diels-Alder (III), capabil să reacţioneze cu o nouă moleculă de stiren, dînd derivaţii VI şi VII. Se consideră că (III) poate genera în aceeaşi măsură II *A* şi III *B* sau favoriza închiderea ciclului prin intermediul biradicalului IX. Această schemă se bazează pe date experimentale şi este confirmată de calcule energetice, deşi mai conţine numeroase semne de întrebare.

Scanned with OKEN Scanner

2.5.4.2. Fotopolimerizarea [170]

Polimerizarea fotoindusă se bazează pe absorbția radiațiilor ultraviolete de către anumite substanțe chimice, care se transformă în specii excitate labile și prin rearanjare structurală, fragmentare sau transfer de energie furnizează radicali liberi al căror atac ulterior asupra monomerului realizează polimerizarea. Yamamoto și Oster consideră [171] că polimerizarea fotoindusă este asemănătoare cu cea decurgînd sub acțiunea radiațiilor ionizante (γ).

2.5.4.2.1. Fotoinițierea prin transfer de energie. Schema generală după care decurge fotopolimerizarea prin transfer de energie, poate fi reprezentată astfel:

$$S + h\nu \rightarrow S^* \text{ (stare excitată)}$$
$$S^* + M \rightarrow S + M^* \rightarrow M^\cdot \text{ (inițiere)} \qquad [2-176]$$
$$M^\cdot + nM \rightarrow (M)nM^\cdot \text{ (creștere)}$$
$$(M)nM^\cdot + {}^\cdot R \rightarrow (M)nMR \text{ (transfer de lanț sau întrerupere)}$$

în care:

S — fotosensibilizator; M — monomer; $R^\cdot$ — radical liber sau fragment de lanț macromolecular.

În polimerizarea fotoindusă, pe lîngă factorii obișnuiți care guvernează un proces radicalic mai intervin: lungimea de undă a sursei de iradiere, puterea sa, distanța de la aceasta la vasul de polimerizare, natura și cantitatea de fotosensibilizator utilizat. Excitarea fotosensibilizatorului sau inițiatorului se face prin iluminare la lungimi de undă variind între 200—700 mμ; astfel molecula înmagazinează o cantitate suplimentară de energie comparativ cu starea sa normală, aptă de a fi transferată unei alte substanțe, cum ar fi monomerul. Acesta, astfel atacat, suferă scindarea dublei legături furnizînd radicali liberi. După transferul produs, S^* se dezactivează, revine la nivelul energetic al stării de bază și devine incapabil să mai genereze specii active. Dispariția speciilor active S^* poate să se producă însă și înainte de a avea loc inițierea. În genere, excesul de energie pe care îl conține S^* se poate transforma în energie termică, fluorescentă sau se poate transfera prin absorbție către o substanță chimică. Trecerea la energie termică se produce în condițiile ciocnirii speciilor excitate, ea fiind disipată prin mișcările de rotație și vibrație ale moleculelor libere. Cînd S^* emite o lungime de undă superioară radiației ultraviolete inițiale, apare *fenomenul de fluorescență*. Dacă starea excitată a *fotosensibilizatorului* are o viață suficient de lungă, energia sa va putea fi utilizată în scopul inițierii polimerizării.

Se consideră că fotosensibilizatorii excitați, metastabili sînt capabili să convertească alte substanțe chimice (monomeri) la mono- sau biradicali. Inițierea monoradicalică se produce printr-un transfer de energie de la S^* la monomer care ia o formă intermediară excitată (M^*), devenind ulterior radical ($M^\cdot$). Această evoluție este susținută de către D. H. Johnson și A. V. Tobolsky [172] și B. Baysal și A. V. Tobolsky [173] în cazul fotopolimerizării metacrilatului de metil cu raze ultraviolete

Scanned with OKEN Scanner

cu o lungime de undă de 290 mμ, la temperatura de 60°C. S. S. Medvedev [174] referindu-se la același exemplu, consideră că în procesul de foto-inițiere moleculele excitate se transformă în biradicali, care trec spontan la monoradicali.

Formarea biradicalilor se preconizează prin reacția speciei active (S^*) cu ea însăși sau cu monomer rezultînd $\cdot S \cdot$ sau $\cdot SM \cdot$ care în procesul de fotopolimerizare generează $\cdot M \cdot$ Astfel, antracenul excitat cu UV în prezența unor monomeri generează asemenea biradicali. H. W. Melville [175] consideră că prin iradierea directă a monomerilor cu raze ultraviolete se produce excitarea considerabilă a electronilor dublei legături ce-i transformă în biradicali activi.

S-au găsit numeroși compuși organici care absorb radiații UV și se transformă în specii activate capabile să inițieze polimerizarea prin transfer de energie. W. E. Mochel, J. L. Cranda11 și J. H. Peterson [176] au utilizat în acest scop benzoina, *grupul carbonil* din această substanță dovedindu-se extrem de sensibil la acțiunea luminii.

Frecvent utilizată este și fotosensibilizarea cu coloranți. Aceasta este în genere un proces rapid, cu caracter radicalic, ușor controlabil. G. Oster propune următoarea schemă pentru acest caz [177]:

$$
\begin{aligned}
&M + C \xrightarrow{h\nu} R\cdot && \text{(inițiere radicalică)}\\
&R\cdot + M \rightarrow RM\cdot && \text{(inițierea polimerizării în lanț)}\\
&RM\cdot + M \rightarrow RM_2\cdot && \text{(fiecare fază a propagării se caracterizează}\\
&\vdots \quad \vdots \quad \vdots && \text{prin aceeași valoare a constantei vitezei)}\\
&RM_n\cdot + M \rightarrow RM_{n+1}\cdot &&\\
&RM_n\cdot + RM_n\cdot \rightarrow RM_{n+1} && \text{(întrerupere bimoleculară)}\\
&R\cdot \rightarrow S && \text{(recombinare a radicalilor primari)}
\end{aligned}
\qquad [2-177]
$$

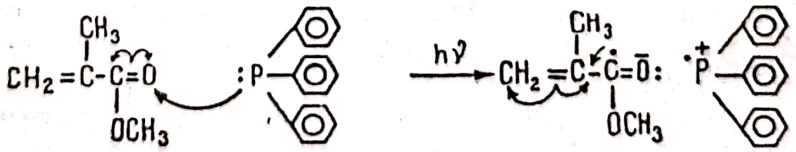
C = colorant

Un alt model de polimerizare fotoindusă este cea realizată în prezența trifenilfosfinei. T. J. Mao și R. J. Eldred [178] au descoperit că derivații trifenilici ai fosforului, arsenului, stibiului, bismutului sînt capabili să inițieze fotopolimerizarea. În cazul polimerizării metacrilatului de metil, acești derivați se dispun în următoarea serie, în funcție de eficacitatea lor:

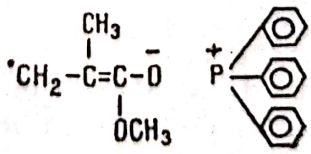
$$\Phi_3P > \Phi_3Bi > \Phi_3Sb > \Phi_3As \qquad [2-178]$$

Φ = fenil

Se admite ca acești derivați formează cu monomerul complecși utilizînd dubla legătură a acestuia:



[2—179]



2.5.4.2.2. Fotoinițiere prin descompunere. Polimerizarea indusă prin lumină s-a studiat în prezența unor inițiatori capabili să se descompună în radicali sub acțiunea fotonilor. Reprezentativi din această categorie sînt peroxidul de benzoil și azoizobisbutironitrilul cărora li se alătură încă numeroase substanțe caracterizate prin comportare similară. Unele exemple vor mai fi prezentate la tratarea *polimerizării inițiate*. În acest paragraf reținem doar *fotoinițierea* cu compuși anorganici. Compușii anorganici metalici de tipul $Fe(OH)_3$ sau $FeCl_3$ sînt de asemenea inițiatori activi în fotopolimerizare. Lumina acționînd asupra unor sisteme ionice de acest tip produce un transfer de electroni între anionul și cationul constituient, în sensul reducerii cationului (de ex. la Fe^{2+}) și oxidării anionului avînd drept rezultat apariția unui atom sau radical liber ce îndeplinește rol de inițiator al fotopolimerizării monomerului, coexistent în mediul de lucru [179]. Prin acest mecanism Cr. Simionescu [180] a fotopolimerizat nitrilul acrilic în soluție de $SnCl_4$, iar A. A. Heltz și E. G. Lendrat [181] acrilamida lucrînd cu $SnCl_2$ și solvenți organici. În același studiu se discută acțiunea favorabilă de fotoinițiere în polimerizare a sărurilor feroase și de nichel.

J. C. Curiacose [182] și G. K. Oster [171] realizează fotoinițierea polimerizării în prezența oxidului de zinc utilizînd drept mediu apa oxigenată și oxigenul. Se admite descompunerea oxidului de zinc și peroxidului de hidrogen, acțiunea oxido-reducătoare astfel inițiată avînd ca rezultat apariția *radicalilor hidroxilici inițiatori de polimerizare*. Alți oxizi experimentați în același scop cu rezultate pozitive sînt MgO, TiO_2, Al_2O_3 și CrO_3 [183].

2.5.4.3. Polimerizarea sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie [70]

Radiațiile de înaltă energie (γ, α, X, electroni rapizi, laser, etc) inițiază polimerizarea monomerilor atît în fază gazoasă cît și lichidă. La temperaturi obișnuite polimerizarea inițiată de radiații decurge întotdeauna după mecanisme radicalice. La temperaturi scăzute însă, s-au reușit în cîteva cazuri și polimerizări prin mecanisme ionice.

Inițierea polimerizării prin radicali sau ioni reprezintă de fapt ultima treaptă într-o succesiune de procese ce apar ca rezultat al acțiunii primare a radiației asupra substanței chimice. Efectul chimic al acțiunii radiației este determinat însă de cumularea tuturor acestor procese. Din această cauză se impune cunoașterea desfășurării stadiilor preradicalice ale radiolizei, care reprezintă în esență interacțiunea particulelor încărcate ale radiației cu electronii substanței iradiate.

O particularitate ce deosebește esențial reacțiile inițiate sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie, de cele realizate prin iluminarea ultravioletă este neselectivitatea celor dintîi. În timp ce excitarea ultravioletă se produce numai în condiții de rezonanță cînd frecvența vibrațiilor UV corespunde celei caracteristice provocate de legăturile chimice ale substanței utilizate, energia radiațiilor este reținută de orice moleculă, care datorită actelor de

Scanned with OKEN Scanner

ionizare declanşate, trece în stare excitată. Cantitatea de energie absorbită poate fi considerată proporţională cu numărul total de electroni existenţi în unitatea de volum a substanţei, care nu depinde de natura chimică a moleculei, ci de tipul de iniţiere. Electronul rapid, eliberat de cuanta γ a Co^{60} pierde în medie o energie de 0,02 eV, atunci cînd se propagă pe distanţă de 1Å, în mediu apos, în timp ce particulele α sînt caracterizate prin pierderi de aproape 1000 de ori mai mari. Valoarea pierderii de energie pe unitatea de distanţă parcursă de particulă, se denumeşte pierdere liniară de energie (*P.L.E.* sau în literatura străină *L.E.T.*).

În *chimia radiaţiilor randamentele produselor de reacţie sau a particulelor intermediare se exprimă prin numărul de molecule revenind la 100 eV energie absorbită şi se notează cu G.*

Electronul rapid, eliberat sub acţiunea radiaţiei parcurgînd substanţa chimică, prin interacţiune cu aceasta îşi pierde treptat energia, cedînd-o în cantităţi variabile, care în corpurile lichide şi solide ating 20—50 eV. Se admite, că energia ΔE pierdută, nu este reţinută de o singură moleculă, ci determină o *excitare colectivă*, — denumită *delocalizată* —, a unui anumit domeniu. Lungimea λ a acestuia se găseşte din ecuaţia:

$$\lambda = \frac{h\upsilon}{\Delta E} \qquad [2—180]$$

în care: h — constanta lui Planck; υ — viteza electronului. În cazul electronilor rapizi $\upsilon = 10^{10}$ cm/s şi respectiv $\lambda = 10^2$Å.

Esenţa *fenomenului de excitare colectivă* este încă puţin cunoscută. Se ştie că după primele 10^{-14} s are loc migrarea şi redistribuirea energiei absorbite în limitele domeniului excitat unde se produc acte de ionizare ce conduc la formarea electronilor secundari, caracterizaţi prin energii mai scăzute şi a cation-radicalilor. Cu cît nivelul energetic al electronului secundar este mai ridicat cu atît drumul parcurs de el în mediul de lucru va fi mai lung. Final, pierzîndu-şi energia în urma deplasării efectuate electronul se transformă în *electron cald*, ce se găseşte la distanţe variabile de *cation-radicalul mamă*. După o perioadă de 10^{-14}—10^{-13} s, în domeniile excitate se dezvoltă şi parţial se încheie diferite *procese concurente* sau *succesive*, realizate cu ajutorul electronilor calzi, cation-radicalilor şi moleculelor excitate. Dacă în prima etapă de existenţă a domeniului excitat nucleele rămîn imobile, cea de a doua dimpotrivă, implică oscilaţii ale nucleelor, deplasări elementare ale atomilor, ruperea şi formarea legăturilor chimice. Procesele dezvoltate în domeniul excitat, în cel de al doilea stadiu al *radiolizei* se realizează fie prin participarea electronilor calzi şi a cation-radicalilor primari, fie a moleculelor excitate.

În primul caz, electronul cald, acţionînd asupra moleculei lichidului înconjurător, produce polarizarea acesteia şi se *solvatează* în plan intermolecular. *Energia de solvatare*, calculată chiar pentru hidrocarburi saturate atinge ~2eV, iar în lichide polare este şi mai mare. Electronii solvataţi efectuează un număr mai mare sau mai mic de deplasări dezordonate trecînd dintr-un plan intermolecular în altul vecin, final recombinîndu-se cu cation-radicalul mamă. Durata de existenţă a unui electron solvatat este cu atît mai

Scanned with OKEN Scanner

mare, cu cît este mai mare distanța ce-l separă de cation și valoarea constantei dielectrice a lichidului.

Moleculele electronacceptoare, în particular hidrocarburile aromatice, captează electronul, formînd anionii corespunzători. Mai este de asemenea posibilă o *reținere disociativă* a electronului, constînd în descompunerea acceptorului în anion și radical:

$$e^- + RX \rightarrow \dot{R} + X^- \qquad [2-181]$$

Ciocnirea electronului sau a anionilor formați cu cationul, determină degajarea unor importante cantități de energie și ca rezultat apar molecule excitate.

În lichide înghețate, aflate în *stare sticloasă*, electronii solvatați și anionii au durate de existență îndelungate și se acumulează în cantități importante. În perioada de dezgheț are loc neutralizarea sarcinilor.

Alte procese sînt condiționate de participarea *cation-radicalilor primari*, capabili să reacționeze rapid cu alte molecule. Asemenea *reacții ion-moleculare* prezintă importanță pentru chimia radiațiilor, doar atunci cînd se desfășoară suficient de rapid, încît să concureze recombinarea ionului cu electronul, deci cînd nu necesită energii de activare prea ridicate. Din acest punct de vedere au însemnătate pentru chimia radiațiilor *reacțiile ion-moleculare exoterme și termoneutre*. Ca exemplu, poate fi citată disocierea cation-radicalilor primari ai hidrocarburilor alifatice ramificate, favorizînd formarea ionilor de carboniu:

$$[(CH_3)_3CC_2H_5]^{\cdot +} \rightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}C_2H_5 + \dot{C}H_3 \qquad [2-182]$$

sau reacția convenabilă din punct de vedere energetic dintre cation-radicalii izobutenei cu molecula corespunzătoare:

$$[(CH_3)_2C{=}CH_2]^{\cdot +} + (CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_3\overset{+}{C} + CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\dot{C}H_2 \qquad [2-183]$$

probabil aceasta este reacția de inițiere a polimerizării la temperaturi scăzute a acestui monomer.

Cation-radicalii primari, pot de asemenea adiționa un electron, extrăgîndu-l din molecule electronodonoare după reacția:

$$\overset{\cdot +}{M} + A \rightarrow M + \overset{\cdot +}{A} \qquad [2-184]$$

cu caracter exoterm, atunci cînd potențialul de ionizare al moleculei A este mai mic decît cel al moleculei M.

O deosebită importanță pentru chimia radiațiilor o are calculul randamentului în cation-radicali primari $G(\overset{\cdot +}{M})$ și electroni $G(e^-)$, de fapt a *randamentului de ionizare*:

$$G(\overset{\cdot +}{M}) = G(e^-) \qquad [2-185]$$

În fază gazoasă această valoare poate fi nemijlocit măsurată. S-a stabilit, că pentru diferite gaze și vapori ai compușilor organici, randamentul de ionizare variază între 3 și 4. Întrucît potențialele de ionizare ating valori cuprinse

Scanned with OKEN Scanner

între 15 şi 11 eV, rezultă că aproximativ jumătate din energia absorbită se consumă pentru ionizarea moleculelor, iar restul pentru formarea moleculelor excitate şi excitarea ionilor formaţi.

Determinarea $G(\dot{M}^+)$ sau $G(e^-)$ în fază condensată este mult mai dificilă. S-a arătat totuşi [184—187] că în sticle organice îngheţate la temperatura de 77°K, conţinînd mici adausuri de amine aromatice sau alte substanţe electronodonoare, prin iradiere are loc formarea cation-radicalilor $\dot{A}^+$ corespunzători acestor substanţe. Valoarea $G(\dot{A}^+)$ depinde de natura sticlei şi adausului, valoarea maximă 3—3,5 fiind obţinută pentru N,N-dimetil-p-fenilendiamină şi indusă în poli(metacrilat de metil). S-a dovedit că formarea cation-radicalilor nu este rezultatul acţiunii directe a radiaţiei asupra adausului. Sarcina pozitivă a nucleului este capabilă să migreze în sticla îngheţată, după schema:

$$\dot{M}^+ + M \rightarrow M + \dot{M}^+ \qquad [2-186]$$

Datorită apropierii dintre $\dot{M}^+$ şi moleculele electronodonoare se produce o reacţie de tipul [2—184], care în cazul difenilaminei se poate scrie:

$$\dot{M}^+ + \Phi\ddot{N}H\Phi \rightarrow M + \Phi\dot{N}H\Phi^+ \qquad [2-187]$$

Astfel se apreciază că randamentul maxim stabilit $G(\dot{A}^+)$ este apropiat de $G(\dot{M}^+)$.

Alte tipuri de procese iniţiate sub acţiunea radiaţiilor sînt cele ce decurg cu participarea moleculelor excitate. Acestea se formează fie prin neutralizarea sarcinilor, fie direct prin interacţiunea particulei rapide încărcate cu moleculele lichidului. Dacă molecula se află la un înalt nivel de excitare (M**) ea poate suferi după o durată de 10^{-13} s fie descompunerea în radicali liberi, fie să treacă pe un nivel inferior de excitare (M*) iniţiind ulterior diferite procese ca descompunere în radicali, dezactivare însoţită sau nu de luminiscenţă, conform schemei:

$$\dot{R}_1 + \dot{R}_2 \leftarrow M^{**} \rightarrow M^* \begin{cases} \rightarrow M \\ \rightarrow M + h\nu \\ \rightarrow \dot{R}_1 + \dot{R}_2 \end{cases} \qquad [2-188]$$

Dacă sistemul este policomponent (soluţie sau amestecuri de lichide), apare posibilitatea realizării unor noi procese ca în schema:

$$M^* \begin{cases} 1 \xrightarrow{+L} L^* + M \rightarrow M + L + h\nu \\ 2 \xrightarrow{+A} A^* + M \begin{cases} 1 \rightarrow M + R_1'A + R_2'A \\ 2 \rightarrow M + A \end{cases} \\ 3 \xrightarrow{+S} R_1' + R_2' \begin{cases} 1 \rightarrow \dot{R}_1 + \dot{R}_2 \\ 2 \rightarrow M + S \end{cases} \\ 4 \xrightarrow{+S} [MS]^* \end{cases} \qquad [2-189]$$

Scanned with OKEN Scanner

În această schemă L și A reprezintă mici adausuri dintr-un al doilea component. Procesul 1 ilustrează o fluorescență sensibilizată (sau fosforescentă), procesul 2.1 — descompunerea sensibilizată a moleculelor aparținînd adausului, 2.2 — „protecția" moleculelor M de descompunerea sub acțiunea radiației, 3 — formarea radicalilor prin reacția M* cu molecula solventului S, 4 — formarea unui complex intermediar, capabil de descompunere prin radicali liberi (4.1) sau în moleculele inițiale (4.2), reprezentînd deci dezactivarea lui M*.

Toate procesele ilustrate se finalizează cu formarea radicalilor liberi, reprezentînd cel de al treilea stadiu al radiolizei.

Formarea radicalilor nu se poate produce decît după 10^{-13}—10^{-14} s din momentul conturării domeniului excitat. Dacă apariția lor are loc strict în acest interval de timp, ei vor fi cuprinși în întregime în limitele domeniului excitat, avînd dimensiuni de ordinul 10^{-6} cm. Dacă în acest domeniu se disipează 25—50 eV, din calcule urmează că el va conține 1—2 perechi ionice și 2—3 molecule excitate. Admițînd că toate aceste particule se vor transforma în radicali, numărul lor va fi cuprins între 2 și 8, echivalent cu o concentrație de 0,01—0,1 mol.

Astfel eficacitatea utilizării radicalilor în scopul inițierii polimerizării, precum și compoziția și randamentul compușilor de radioliză, este determinată în principal de concurența reacțiilor de recombinare a radicalilor primari existenți în limitele unui domeniu excitat și reacțiile radicalilor primari cu acceptorii.

Dacă particulele reprezentînd precursorii radicalilor se caracterizează prin durate de existență mari, ele reușesc să difuzeze mult dincolo de limitele domeniului excitat, să formeze radicali într-un volum mult mai mare, determinînd scăderea probabilității de recombinare a radicalilor primari.

Polimerizarea monomerilor vinilici sub acțiunea radiațiilor, la temperaturi relativ coborîte, decurge de regulă după un mecanism radicalic, supunîndu-se legităților valabile acestui tip de reacții: proporționalitatea vitezei cu rădăcina pătrată din intensitatea iradierii (puterea dozei), inhibarea de către oxigen, lungimea lanțurilor fiind implicit determinată de viteza de polimerizare.

Eficacitatea polimerizării prin radiații se exprimă de obicei prin numărul lanțurilor reactive G_{in} ce apar din absorbția a 100 eV energie. Viteza de inițiere se determină din viteza de polimerizare măsurată practic. În tabela 72 sînt redate valorile G_{in}, pentru o serie de monomeri.

Atunci cînd polimerizarea decurge în prezența adausurilor sau a mai multor monomeri, se impune determinarea numărului de radicali formați din toate componentele amestecului. În acest caz randamentul global se poate supune sau nu *legii aditivității*. Astfel expresia vitezei de polimerizare prin radiații în cazul respectării principiului aditivității este:

$$V_{A+B} = kI_3 (N_A e_A G_A + N_B e_B G_B) \qquad [2-190]$$

în care: A și B componentele unui sistem binar, N_A și N_B — numărul corespunzător de moli, e_A și e_B respectiv numărul de electroni în cele două compo-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 72

Eficacitatea inițierii (G_{in}) pentru cîțiva monomeri [70]

Monomerul	Trimiterea bibliografică				
	[188]	[189]	[190]	[191]	[192]
Stiren	1,6	0,4	0,5—0,6	0,22	0,41
Metacrilat de metil	27,5	3,5—4,9	5,0	3,14	—
Acetat de vinil	33,0	7,9—8,6	—	—	5,65
Acrilat de metil	23,5	—	—	—	—
Acrilonitril	27,0	—	—	—	—
Eter vinilbutilic	—	4,8	—	—	—

nente, iar $N_A e_a$, $N_B e_b$, cantități proporționale, cu energia absorbită de acestea, G_A și G_B randamentele în radicali în sistemele monocomponente corespunzătoare.

Dacă se consideră că toți radicalii formați inițiază lanțuri de polimerizare, ceea ce este valabil pentru fracțiuni molare ale monomerului depășind 0,1, atunci viteza de polimerizare, plecînd de la ecuațiile [2—189] și [2—190] este dată de expresia [2—191]:

$$V = V_1^{1/2} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} [M] \qquad [2—191]$$

în care:

V_1 — viteza de inițiere; k_2 — constanta vitezei de creștere; k_3 — constanta vitezei de întrerupere; [M] — concentrația monomerului.

$$V = (kI_3 e_A G_A)^{1/2} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} (A^{3/2}) \left[1 + \frac{e_B G_B (B)}{e_A G_A (A)}\right]^{1/2} \qquad [2—192]$$

Separînd ecuația [2—192] în ecuațiile corespunzătoare monomerilor puri (concentrația $[A]_0$) și trecînd la fracțiuni molare, se obține:

$$\frac{V}{V_{A_0}} = \left[\frac{1}{\frac{1 + m_B V_B}{m_A V_A}}\right]^{3/2} \left[1 + \frac{e_B G_B m_A}{e_A G_A m_A}\right]^{1/2} \qquad [2—193]$$

în care: V_A și V_B — volumele molare ale monomerilor și solvenților; m_A și m_B — fracțiunile lor molare.

Cele mai prielnice condiții de polimerizare se creează atunci cînd concentrația ambelor componente este de același ordin de mărime. În acest caz, fiecare moleculă A, în momentul ionizării și excitării are în apropierea sa imediată cel puțin o moleculă B, situație favorabilă pentru un transfer reciproc de energie. Presupunînd că procesele de schimb între energiile de excitare și sarcini se petrec mai rapid decît cele de transformare a molecu-

Scanned with OKEN Scanner

lelor excitate în radicali, se poate scrie, indiferent de cantitatea de energie ce revine fiecărei componente, că:

$$\frac{(B^*)}{(A^*)} = \alpha \frac{(B)}{(A)} \qquad [2-194]$$

unde α — coeficientul de distribuție. Cînd $\alpha > 1$, la concentrații egale ale A și B energia trece în principal de la A la B; la $\alpha < 1$, transformarea este inversă. Din ecuația [2—194] rezultă:

$$(A^*) = \frac{[A]}{[A] + \alpha[B]} [[A^*] + [B^*]] \qquad [2-195]$$

și o expresie similară pentru B*.

Suma [A*] + [B*] este proporțională cu cantitatea de energie absorbită în unitatea de timp (ab):

$$[A^*] + [B^*] = kIab \qquad [2-196]$$

Notînd cu w_A și w_B probabilitățile obținerii radicalilor din moleculele excitate A* și B* vitezele lor de formare se pot exprima prin:

$$V_R = [A^*]w_A + [B^*]w_B \qquad [2-197]$$

sau

$$V_R = kI\,ab\,w_A \frac{1 + \alpha \frac{[B]\,w_B}{[A]\,w_A}}{1 + \alpha \frac{[B]}{[A]}} \qquad [2-198]$$

Se poate considera că ecuația [2—198] reprezintă expresia vitezei de inițiere în condițiile transferului de energie. În tabela 73 sînt cuprinse valorile α

Tabela 73

Valorile α și w_A/w_B pentru cîteva sisteme binare [70]

Sistemul		w_A/w_B
Metacrilat de metil-acetat de etil	1,0	1,0
Metacrilat de metil-benzen	1,5	0,11
Metacrilat de metil, — tetraclorură de carbon	45,0	2,4
Stiren — tetraclorură de carbon	30,0	19,0

și raportul w_A/w_B, găsite pentru cîteva sisteme binare, din date experimentale.

Dacă se admite că $w_B/w_A = G_B/G_A$ și se consideră G_R pentru benzen 0,70, se obțin următoarele valori pentru G_R:

Benzen	0,70
Stiren	0,80
Metacrilat de metil	6,3
Acetat de etil	6,3
Tetraclorură de carbon	15,4

Scanned with OKEN Scanner

În cazul sistemelor policomponente fiecare moleculă excitată reacţionează cu cele înconjurătoare, fapt ce influenţează probabilitatea dezactivării şi transformărilor chimice ulterioare. Interacţiunile dintre moleculele excitate şi neexcitate, pot fi privite într-o primă aproximaţie ca formarea unor complecşi binari între aceste particule. În multe cazuri acest tip de interacţiune poartă un caracter acceptoro-donor. Cu cît este mai mică diferenţa dintre potenţialul de ionizare al donorului şi natura electronică a acceptorului şi cu cît este mai ridicat nivelul de excitare al donorului, cu atît sînt mai favorabile condiţiile formării *complexului acceptoro-donor*. Astfel pentru sisteme bicomponente sînt în genere posibile următoarele cazuri:

$$A^* + A \rightarrow (AA)^* \quad [2-199]$$
$$A^* + B \rightarrow (AB)^* \xrightarrow{\text{radicali sau dezactivare}} [2-200]$$
$$B^* + A \rightarrow (BA)^* \quad [2-201]$$
$$B^* + B \rightarrow (BB)^* \quad [2-202]$$

Randamentul scăzut în radicali la adăugarea în stiren sau benzen a cîtorva procente de tetraclorură de carbon poate fi explicat prin formarea complecşilor acceptoro-donori între molecula excitată a stirenului şi tetraclorura de carbon. Descompunerea unui asemenea complex în radicali are loc cu mai mare probabilitate decît formarea radicalilor din molecule de benzen şi stiren conform schemei:

$$M^* + CCl_4 \rightarrow [M^+CCl_4^-]^* \begin{cases} \nearrow \text{Radicali} \\ \searrow M + CCl_4 \end{cases} \quad [2-203]$$

În ultimul timp, prezintă un deosebit interes procesele de polimerizare prin radiaţii realizate în fază solidă. Majoritatea lor, decurg însă după mecanisme cu caracter ionic. Totuşi recent s-a evidenţiat în cazul derivaţilor acidului metacrilic şi polimerizarea în fază solidă prin specii active radicalice. Concentraţia acestora a fost determinată prin spectre RES (fig. 58), iar variaţia sa cu durata, rezultă din figura 59 [193].

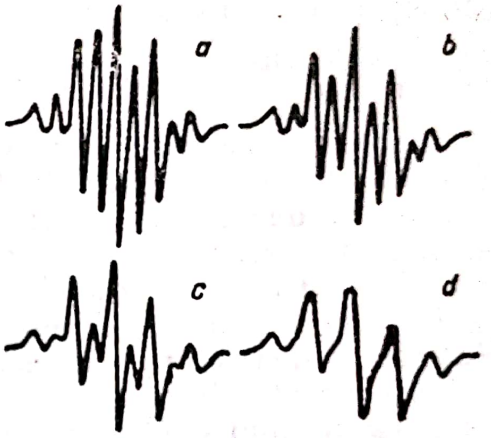


Fig. 58 Modificarea spectrelor RES în timpul polimerizării, în sursă, la 25 °C. Viteza dozei: 347 000 rad/h; durata de iradiere: a) 1 h; b) 10 h; c) 20 h, d) 40 h [193]

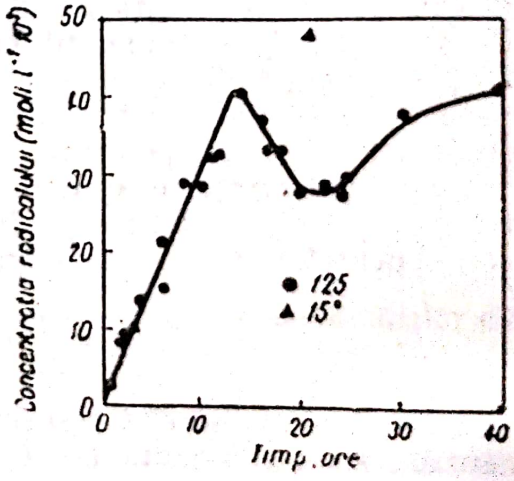


Fig. 59 Variaţia concentraţiei în radicali, prin polimerizare în sursă, la 25 °C. Viteza dozei: 347,000 rad/h [193]

2.5.4.4. Polimerizarea în plasma rece

Plasma rece reprezintă o substanţă gazoasă constînd din electroni, ioni, atomi şi molecule. Proprietăţile fizice

ale plasmei diferă esenţial de cele ale gazelor. Astfel gazele sînt izolatoare faţă de curentul electric, nu iradiază lumină şi nu suferă influenţe ale cîmpului magnetic. Plasma dimpotrivă manifestă o bună conductivitate electrică, se ilumineză puternic şi suferă influenţele forţelor magnetice.

Este cunoscută *plasma netermică* sau *rece* şi *plasma termică*. În primul caz temperatura electronilor liberi este mult mai ridicată comparativ cu cea medie a gazului. Plasma rece se formează în descărcări electrice declanşate în condiţiile de joasă presiune. În plasma termică temperatura tuturor particulelor este aceeaşi. Echilibrul termic al plasmei este în principal condiţionat de procesele de schimb energetic dintre componentele sale.

Prin aplicarea cîmpului electric, în plasmă se produce un schimb de energii, conform schemei:

$$\text{energia cîmpului electric} \rightarrow \text{energia cinetică a electronilor} \rightarrow \text{energia mişcărilor termice, haotice ale particulelor plasmei} \qquad [2-204]$$

Instaurarea echilibrului termic în plasmă favorizează procese de ionizare şi excitare a particulelor cît şi procesul invers al recombinării lor.

Procesul de ionizare a particulelor neutre în plasmă este susţinut de două acte elementare: *fotoiniţierea sub acţiunea cuantelor radiaţiei* şi *ionizarea prin ciocnirea cu electronii*. Acestor acte le corespunde *fotorecombinarea* însoţită de eliminarea cuantei radiaţiei şi *recombinarea prin ciocnire triplă* datorită redistribuirii energiei între ion şi cei doi electroni.

La concentraţii ale electronilor în plasmă $n_e < 7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (ceea ce corespunde unui grad de ionizare $\simeq 10\%$ şi se realizează în arcuri electrice caracterizate prin puterea redusă a curentului, la presiune atmosferică) relaţia dintre temperatura de ionizare şi concentraţia componentelor plasmei se caracterizează prin ecuaţia lui Elverth:

$$\frac{n_e}{n_0} = \frac{3^3/_2}{16\,\alpha^3} \cdot \frac{\xi_r}{n} \cdot \frac{E_{I,H}^2}{E_I^3} \cdot \frac{KT}{g}\, exp\left(-\frac{E_I}{KT}\right) \qquad [2-205]$$

în care: α — constanta lui Sommerfeld; n — numărul electronilor de valenţă; ξ_n — numărul cuantic al orbitei electronilor de valenţă; $E_{I,H}$ — energia de ionizare a hidrogenului; E_I — energia de ionizare a gazului; g — valoare variind în limitele 1,4—4, în funcţie de condiţiile de lucru; T — temperatura, °K.

Cînd concentraţia electronilor din plasmă $n_e > 7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (arcuri electrice de mare putere), relaţia între temperatura de ionizare şi concentraţia componentelor plasmei se exprimă prin ecuaţia lui Eggert — Sah:

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{2Z_i}{Z_0} \cdot \frac{(2\pi me\,KT)}{h^3}\, exp\left(-\frac{E_I}{KT}\right) \qquad [2-206]$$

în care Z_i şi Z_0 — sînt respectiv suma statistică pentru ioni şi particule neutre; h — constanta lui Plank; n_0 şi n_i — concentraţia particulelor neutre şi ionilor.

Transformările chimice în plasmă permit reactanţilor *drumuri libere mijlocii* de valori importante, ceea ce practic se concretizează în posibilitatea

Scanned with OKEN Scanner

ca în condiţiile unei răciri eficiente a sistemului să se obţină produse de primă necesitate ca acetilenă din gaz natural, oxid de azot din aer, compuşi macromoleculari utilizînd ca substanţă de plecare combinaţii nepolimerizabile prin metodele obişnuite.

Procesele cele mai probabile care pot avea loc în condiţiile plasmei reci, în fază gazoasă, pot fi considerate următoarele:

Cînd electronii se caracterizează prin energii mici, sînt favorizate în general reacţii de adiţie, furnizînd ioni negativi:

$$AB + e \rightarrow AB^- \qquad [2—207]$$

care la rîndul lor se pot disocia într-un atom neutru şi un ion negativ:

$$AB^- \rightarrow A + B^- \text{ (sau } A^- + B) \qquad [2—208]$$

Cînd energia electronilor este ridicată, apariţia ionilor are loc şi pe alte căi:

$$AB + e \rightarrow A^+ + B^- + e \qquad [2—209]$$

sau

$$AB + e \rightarrow AB^+ + 2e \qquad [2—210]$$

ultima reacţie indică posibilitatea formării inclusiv a ionilor pozitivi care prin disociere furnizează un ion pozitiv de tip nou alături de un atom sau radical.

Împreună cu speciile menţionate coexistă şi alte stări de excitare ale atomilor şi moleculelor, metastabile, energetic complexe.

Particulele formate se comportă în reacţii ulterioare ca şi cele obţinute sub acţiunea radiaţiilor cu deosebirea că necesită energii mai scăzute.

În chimia radiaţiilor majoritatea efectelor sînt produse de particule încărcate sau electroni cu energii iniţiale de peste 75 eV, în timp ce la procesele decurgînd sub acţiunea descărcărilor electrice, indiferent de tensiunea aplicată, electronii caracterizează prin energii iniţiale nule şi rare ori depăşesc valori de peste 5 eV.

Utilizînd ca sursă de iniţiere plasma rece a fost posibilă sinteza a numeroşi polimeri. Chiar primele încercări de lucru, utilizînd această metodică au semnalat formarea unor compuşi macromoleculari. Astfel în 1874 P. de W i l e şi P. A. T h e n a r d au obţinut din acetilenă un produs solid, casant amorf, insolubil în solvenţii cunoscuţi. Etena în condiţiile descărcărilor electrice de înaltă frecvenţă a condus la un ulei cu masa moleculară 400—500, la un produs semisolid, acetilenă, hidrocarburi saturate şi hidrogen.

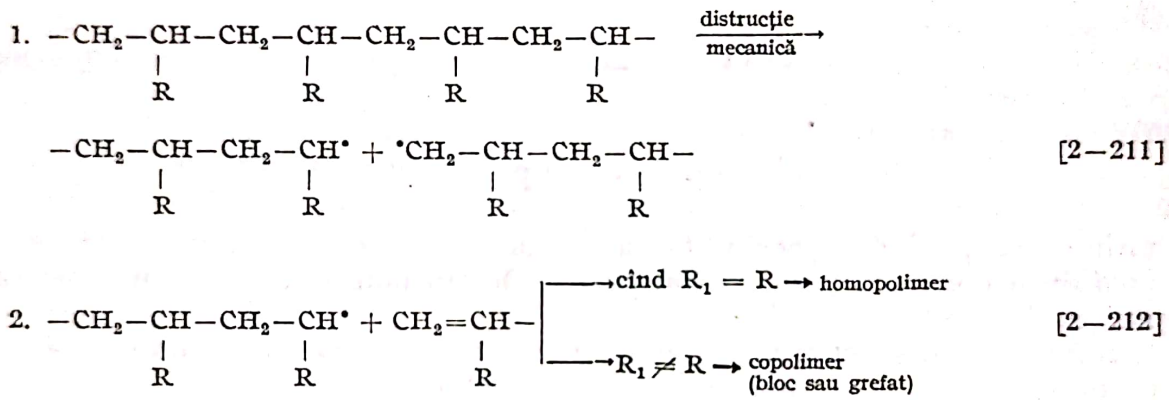
Studiile privind exclusiv reacţiile de polimerizare sînt dintre cele mai recente, urmărind în principal: polimerizarea monomerilor vinilici [195—210], polimerizarea unor cicluri nepolimerizabile prin metode obişnuite [211—216], obţinerea polimerilor semiconductori [217—221], în sfîrşit încercări de sinteză a precursorilor materiei vii [222—232].

Scanned with OKEN Scanner

Problemele actuale ale polimerizării în plasmă sînt elucidarea cineticii și mecanismului de reacție, găsirea condițiilor de polimerizare a cît mai numeroși *compuși afuncționali*, sinteza unor polimeri cu proprietăți dielectrice, semiconductoare, cu rezistență termică, chimică etc.

2.5.4.5. Polimerizarea mecanochimică

O altă energie utilizată în inițierea proceselor de polimerizare radicalică este cea mecanică. Inițiatorii radicalici, rezultă de obicei în acest caz prin *distrucția homolitică* a compușilor macromoleculari, *fragmentele de distrucție* inițiind polimerizarea monomerilor aflați în mediul de reacție. Atunci cînd monomerul este același cu cel care a furnizat unitățile structurale ale polimerului supus distrucției, prin *sinteza mecanochimică* rezultă un homopolimer, în caz contrar un copolimer (bloc sau grefat):

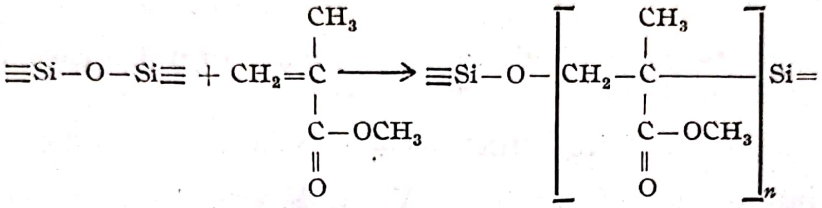


Printre solicitările mecanice care asigură cracarea catenelor macromoleculare pot fi citate cele de măcinare vibratorie, masticare la rece, prelucrări în ciclul criolitic îngheț-dezgheț, ultrasonare, forfecare în capilare sau orificii cu dimensiuni mici, agitare rapidă, etc. [233].

Radicalii formați pe cale mecanochimică se caracterizează, ca și cei obținuți prin metodele de activare clasice (acțiuni termice, fotolitice, chimice, etc.) prin energia determinată de apariția electronului neîmperecheat, la locul scindării, însă prezintă și unele caracteristici cu totul specifice metodei de activare care i-a furnizat. Astfel, în timp ce radicalii obținuți prin metode clasice ating dimensiuni mici, chiar de ordinul atomilor, radicalii mecanochimici nu și le pot reduce sub cele ale fragmentelor de distrucție de masă moleculară minimă, determinată de raportul energetic al forțelor intermoleculare și legăturilor chimice pentru fiecare caz concret studiat, rămînînd în limite caracteristice compușilor macromoleculari. Drept consecință ei mai manifestă încă o caracteristică — mobilitate redusă în mediul de reacție, ce condiționează posibilitățile lor ulterioare de transformare.

Nu este obligatoriu însă ca inițiatorii mecanochimici să fie reprezentați exclusiv de fragmentele de distrucție ale unor compuși macromoleculari.

Există date în literatura de specialitate, care atestă că substanţe micromoleculare aflate în stare condensată (cristalină) sînt capabile să preia energia mecanică şi să se activeze. Astfel molecule anorganice în stare cristalină de natura sării de bucătărie, fierului, nichelului, magneziului, oxidului de zinc, de titan, etc., prelucrate prin măcinare vibratorie suferă deranjamente în reţeaua cristalină, care au drept consecinţă apariţia unor centre active capabile să iniţieze polimerizarea monomerilor vinilici [234—240]. Analiza produselor de reacţie rezultate a demonstrat capacitatea substanţelor anorganice de a iniţia polimerizarea monomerilor prezenţi, precum şi capacitatea polimerului format de a se grefa la suprafeţele active, proaspăt descoperite în procesul de dispersare mecanică:



[2—213]

[38]

În tabela 74 sînt cuprinse cîteva date ilustrînd capacitatea de iniţiere a polimerizării unor monomeri aparţinînd unor metale prelucrate prin măcinare vibratorie.

Tabela 74

Iniţierea polimerizării metacrilatului de metil sub acţiunea metalelor activate mecanic [233]

Metalul	Ca	Mg	Al	Fe	Cr	Bi	Sn
Durata de măcinare minute	15—20	30	180	180	180	18	180
Randamentul în PMMA %	75	75	64	8	8	5	1

Procesele de reacţie, iniţiate la suprafeţele anorganice, trebuie puse în legătură cu deplasările electronice produse în masa anorganică sub impulsul energiei mecanice. Se ştie că numeroase metale, nemetale şi săruri, sau oxizi anorganici prezintă după prelucrarea mecanică fenomenul de triboluminiscenţă şi emisie electronică, intensitatea acestora fiind determinată de natura tratamentului mecanic şi gradul de solicitare precum şi de starea fizică a suprafeţei anorganice, îndeosebi de numărul de defecte conţinute în structura sa. S-a dovedit că activitatea în procesele de polimerizare specifică metalelor este în directă corelaţie cu locul pe care-l ocupă în sistemul periodic al elementelor, înregistrîndu-se o creştere a intensităţii emisiei electronice în ordinea: fier, plumb, beriliu, aluminiu, calciu, stronţiu, sodiu, o activitate redusă caracterizînd nichelul, cuprul, argintul, zincul, platina, aurul [241—246].

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul inițierii polimerizării poate fi formulat astfel:

$$CH_2 = CHX + e \rightarrow \cdot CH_2 - CHX:$$

$$\underset{\substack{\textit{monoradical}\\\textit{ion}}}{{}^{\bullet}CH_2 - CHX^-} + \underset{\textit{monomer}}{CH_2 = CHX} \rightarrow \underset{\textit{radical ion dimer}}{:CHX - CH_2 - CH_2 - CHX^{\bullet}} \qquad [2-214]$$

Prin intermediul radicaliondimerului format, procesul de polimerizare poate decurge în funcție de caracterul monomerului, printr-un mecanism ionic sau radicalic. Utilizarea unui electronodonor puternic nu favorizează adiția unei molecule monomere la particulele monoradical ionice de concentrație crescută, ci apariția *dicarbeniationilor*:

$$\underset{\textit{dicarbeniation}}{{}^{\bullet}CH_2 - CHX^- + {}^{\bullet}CH_2 - CHX^- \rightarrow :CHX - CH_2 - CH_2 - CHX:} \qquad [2-215]$$

Pe de altă parte radicalionii dimeri formați prin transfer de electroni conduc la dicarbeniat ioni:

$$:CHX - CH_2 - CH_2 - CHX^{\bullet} + e \rightarrow :CHX - CH_2 - CH_2 - CHX: \qquad [2-216]$$

Cercetări interesante, efectuate de V. A. Karghin și colab. arată că prin dispersarea vibratorie a sărurilor monomere cristaline (acrilat de sodiu) în prezența unor mici cantități de solvent, are loc inițierea procesului de polimerizare [246].

Acest efect se explică de asemenea prin defecte create în rețeaua cristalină a monomerului care apar în procesul de măcinare vibratorie. Mecanismul de reacție constă în esență în apariția centrilor activi, cu caracter ionic, în rețeaua cristalină, urmare a dispersării mecanice. Probabil, numărul centrilor anionici și cationici este egal, dar la un moment dat, intermediar, este posibil ca în unele domenii microcristaline ei să fie doar parțial compensați. În acest caz, nodul rețelei din care lipsește ionul negativ devine centru de atracție pentru electronii vecini, jucînd rol de acceptor. În cazul concret, studiat, al acrilatului de sodiu, valența electronică formată va atrage cu cea mai mare probabilitate un electron al grupei COO^-, aflat la o distanță minimă, ceea ce are ca efect apariția unui radical, capabil să inițieze polimerizarea, după părerea autorilor, mai ales pe calea transferului electronului delocalizat, unei molecule vecine, formînd un anion radical:

$$CH_2 = CH - COO^- \xrightarrow{-e} CH_2 - CH - COO^{\bullet} \qquad [2-217]$$

$$+ \ldots eCH_2 = CH - COO^- \rightarrow + CH_2 - \dot{C}H - COO^- \qquad [2-218]$$

Anionradicalul va iniția ulterior o reacție în lanț.

Este de subliniat, că actul inițierii mecanochimice este strîns legat de natura ionică a rețelelor cristaline ale monomerului. Tratarea în aceleași condiții a acrilamidei sau metacrilamidei nu produce inițierea polimerizării. De asemenea, un rol important legat de latura cinetică a procesului se atribuie prezenței solvenților, ale căror molecule adsorbindu-se la suprafețele mereu reînnoite prin dispersarea cristalilor monomeri, cresc mobilitatea moleculelor lor în stratul limită, favorizînd astfel creșterea catenelor macromo-

Scanned with OKEN Scanner

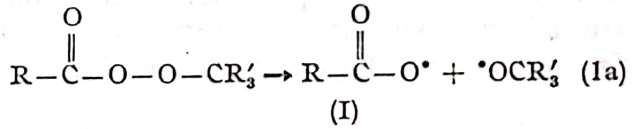
leculare. S-a dovedit chiar existența unui raport optim monomer-solvent, pentru care gradul de conversie și masa moleculară a polimerului obținut este maximă.

2.5.4.6. Polimerizarea inițiată de radicali obținuți prin descompunerea unor substanțe chimice

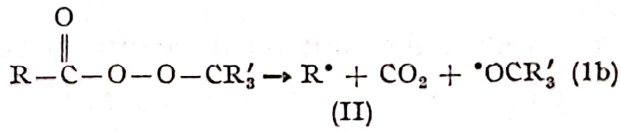
O gamă întreagă de radicali inițiatori, utilizați pe scară largă în polimerizarea vinilică, rezultă prin modificarea diferitelor sisteme chimice. Cea mai simplă cale și de mult cunoscută este aceea a descompunerii combinațiilor conținînd legături labile care sub acțiuni slabe — termice sau fotolitice, se descompun în radicali liberi. Cele mai cunoscute în această categorie sînt combinațiile peroxidice și azo. Exemplele devenite clasice ale descompunerii peroxidului de benzoil și bisazoizobutironitrilului au fost deja prezentate în paragraful referitor la obținerea radicalilor liberi.

Din clasa derivaților de tip peroxidic s-au studiat și utilizat în scopul polimerizării numeroase combinații. De menționat însă că energia de activare a descompunerii termice depășește 30 Kcal/mol ceea ce a determinat înlocuirea acestui mod de formare a radicalilor cu *fotodisocierea* sau găsirea unor sisteme, necesitînd cantități de energie mult mai reduse.

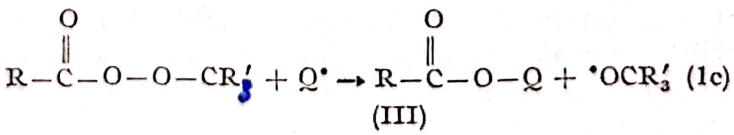
Dacă spre exemplu peroxidul de diterțiar butil este utilizabil doar la temperaturi de peste 100°, cel de benzoil în domeniul 60—80°C, peroxiesterii la aproximativ 60°C și doar uneori la temperatura camerei, combinațiile azo aproximativ în aceleași limite, sistemele redox coboară mult energia de activare. Literatura de specialitate, conține multe date privind descompunerea combinațiilor labile menționate, sub acțiuni termice dintre care unele de dată recentă [248—252]. S-a arătat astfel mecanismul descompunerii terțiarbutil peresterilor:



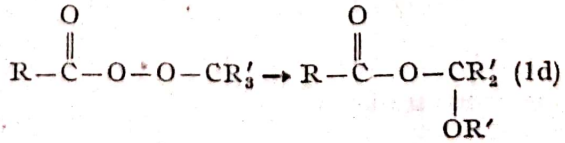
(I) [2—219]



(II) [2—220]



(III) [2—221]



(IV) [2—222]

Din această schemă se constată că scindarea are loc simultan la legăturile —O—O— (I) și —C—C— (II), iar în condițiile ciocnirii cu un radical Q· drumul descompunerii este (III).

2.5.4.7. Inițiatori redox

Literatura de patente asupra polimerizării conține numeroase referiri la utilizarea inițiatorilor redox, de cele mai multe ori sub formă de rețete complexe implicînd adausuri ce afectează mersul polimerizării sau proprietățile polimerilor, de pildă culoarea. Din cauza complexității acestor rețete mecanismul detaliat al reacțiilor este deseori necunoscut de aceea lucrarea de față se limitează la tipurile de bază ale inițiatorilor redox.

Sisteme redox din compuși peroxidici: cel mai cunoscut inițiator este sistemul $Fe^{2+}—H_2O_2$, bazat pe următoarele reacții:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet \qquad [2-223]$$

sau

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{2+} + HO^\bullet \qquad [2-224]$$

Radicalul ·OH este specia inițiatoare [255] care însă în absența monomerului poate fi redus de către Fe^{2+} la ^-OH sau intră într-o reacție înlănțuită cu apa oxigenată [253]. Asemănător pot fi oxidați și alți ioni metalici, spre exemplu Ti^{3+} [256]. Dacă mediul este metanolul radicalul inițiator poate fi $HO\dot{C}H_2$ [257]. Inițierea decurge după schema:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + {}^-O_2H \qquad [2-225]$$

$$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet \qquad [2-226]$$

Descompunerea unui număr de compuși peroxidici poate fi indusă și prin acțiunea reducătoare a unor substanțe anorganice. Astfel persulfatul de potasiu este redus la radical sulfat de către ionul Fe^{2+} [258—260]:

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^\bullet \qquad [2-227]$$

Hidroperoxizii pot fi reduși de ionii feroși, conform ecuației:

$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + {}^-OH + RO^\bullet \qquad [2-228]$$

Hidroperoxizii cercetați au fost cel *de cumen* [260], 1,4-*izopropilcumen* [261] și 1,4-*mentan* [262]. Descompunerea *terțiarbutil hidroperoxidului* s-a studiat cu ioni Cu^+ și Cu^{2+} sau Co^{3+}:

$$Co^{3+} + ROOH \rightarrow Co^{2+} + H^+ + ROO^\bullet \qquad [2-229]$$

Diacilperoxizii (de acetil, benzoil) sînt de asemenea capabili să se descompună prin reducere cu ioni metalici:

$$Fe^{2+} + (RCOO)_2 \rightarrow Fe^{3+} + RCOO^- + RCOO^\bullet \qquad [2-230]$$

Scanned with OKEN Scanner

Dihidroperoxizii s-au folosit la prepararea copolimerilor bloc şi grefaţi, iniţiind polimerizarea unui monomer prin descompunerea termică, iar a celui de al doilea pe seama legăturilor peroxi rămase.

Radicali iniţiatori rezultă şi prin descompunerea oxidoreducătoare a sistemelor conţinînd componente analoage peroxizilor.

I. M. K o l t h o f f şi c o l a b. [262] au sugerat că formarea radicalilor în *sisteme disulfurice — citrat feros*, decurge după schema:

$$Fe^{2+}(complex) + R{-}S{-}S{-}R \rightarrow Fe^{3+}(complex) + RS^- + RS^{\bullet} \quad [2-231]$$

S-a arătat de asemenea că ionii metalici puternic reducători, ca Ti^{3+} produc radicali $NH_2^{\cdot}$ din hidroxilamină în soluţie acidă [264]:

$$Ti^{3+} + NH_3OH^+ \rightarrow Ti^{4+} + H_2O + NH_2^{\cdot} \quad [2-232]$$

Radicali iniţiatori rezultă la descompunerea termică a apei în prezenţa ionilor metalici puternic oxidanţi:

$$Co^{3+} + {}^-OH \rightarrow Co^{2+} + HO^{\bullet} \quad [2-233]$$

şi alte substanţe pot fi oxidate analog:

$$HCOOH + Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} + H^+ + HCOO^{\bullet} \quad [2-234]$$

Domeniul în care ionii metalici sînt capabili să producă descompunerea apei este limitat, dar poate fi extins prin *fotoactivare*. I. S. D a i n t o n şi A. Gl. J a m e s au studiat descompunerea apei cu cationi şi anioni hidrataţi (M^{n+}), respectiv (A^{n-}) [264]. Reacţiile ce se produc sînt:

$$M^{n+} + HOH \xrightarrow{h\nu} M^{(n+1)} + {}^-OH + H^{\cdot} \quad [2-235]$$

$$A^{n-} + HOH \xrightarrow{h\nu} A^{(n-1)} + {}^{\cdot}OH + H^{\cdot} \quad [2-236]$$

$$A^{n-1} \cdot H_3O^+ \xrightarrow{h\nu} A^{(n-1)} + H_2O + H^{\cdot} \quad [2-237]$$

În prezenţa monomerilor vinilici radicalii de hidrogen iniţiază polimerizarea.

Alte perechi de ioni reprezentînd iniţiatori fotosensibili sînt: Fe^{3+} ^-OH, Fe^{3+} Cl^-, Fe^{3+} F^-, Fe^{3+} C_2O^{4-}, Fe^{3+} H citric^{2-}, Pb^{2+} Cl^-, Ce^{4+} OH^-, mecanismul de iniţiere fiind:

$$Fe^{3+}X^- \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+}X \rightarrow Fe^{2+} + X^{\cdot} \quad [2-238]$$

Alte sisteme generatoare de radicali, pe acelaşi principiu sînt:

$$Fe^{2+} + X_2 \rightarrow Fe^{3+} + X^- + X^{\cdot} \quad [2-239]$$

$$Fe^{2+} + HOBr \rightarrow Fe^{3+} + {}^-OH + \dot{B}r \quad [2-240]$$

sau

$$Ce^{4+} + RCH_2OH \rightleftarrows \underset{\text{complex}}{Z} \rightarrow Ce^{3+} + H^+ + R\dot{C}HOH \text{ (sau } RCH_2O^{\cdot}) \quad [2-241]$$

Procesele redox descrise conţin specii anorganice solubile în apă fiind utilizabile la iniţierea polimerizării în soluţii sau emulsii apoase.

Recent, bazat pe acelaşi principiu s-au pus deja la punct alte numeroase sisteme oxido-reducătoare. Astfel, descompunerea sărurilor de diazoniu în mediu de acid hipofosforos realizată de H. Warson [265]:

$$ArN{=}NCl \rightarrow \dot{A}r + N_2 + Cl\cdot \qquad [2-242]$$

$$\dot{A}r + H_3PO_2 \rightarrow ArH + (H_2PO_2)\cdot \qquad [2-243]$$

$$(H_2PO_2)\cdot + CH_2{=}CHCN \rightarrow H_2PO_2CH_2\dot{C}HCN \qquad [2-244]$$

$$Cl\cdot + (H_2PO_2)^- \rightarrow Cl^- + (H_2\dot{P}O_2) \qquad [2-245]$$

O altă schemă, ia în considerare formarea radicalilor aril conform reacţiilor:

$$ArN_2H_2PO_2 \rightarrow \dot{A}r + N_2 + H_2\dot{P}O_2$$

lucrînd în mediu de hipofosfit neutru de diazoniu. Introducînd în sistemul de lucru şi ioni cuprici, radicalii se formează conform schemei:

$$ArN_2H_2PO_2 + Cu^{++} \rightarrow (ArN_2)^+ + (H_2PO_2)\cdot + Cu^+$$

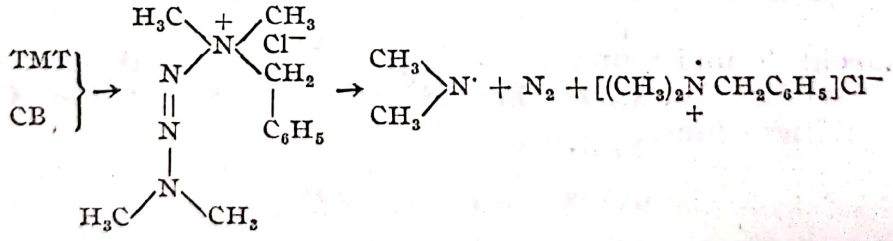
$$CH_2{=}CHCN + (H_2PO_2)\cdot \rightarrow H_2PO_2\dot{C}H_2{-}\dot{C}H{-}CN$$

$$(ArN_2)^+ + \overset{+}{Cu} \rightarrow \dot{A}r + N_2 + Cu^{++} \qquad [2-246]$$

$$(ArN_2)^+ \rightarrow \overset{+}{\dot{A}r} + N_2$$

$$\overset{+}{\dot{A}r} + \overset{+}{Cu} \rightarrow \dot{A}r + Cu^{++}$$

Recent a fost utilizat de către cercetătorii japonezi T. Nakaya, Y. Maki şi M. Imoto, ca sursă de radicali iniţiatori, sistemul *tetrametiltetrazen* (*TMT*) — *clorură de benzil* (*CB*), energia de activare necesară fiind destul de redusă 11,4 Kcal/mol [266]:



[2—247]

O altă cale de iniţiere a polimerizării vinilice, bazată pe utilizarea transferului electronic dintre două substanţe chimice este cea care porneşte de la metale aflate în stare zerovalentă. În ultimii ani, s-au studiat numeroase asemenea sisteme, constînd dintr-un metal în stare zerovalentă şi diferiţi liganzi de natura CO, fenilizonitril, trifenilfosfină, triaril şi trialchilfosfiţi, piridină şi foarte recent amestecuri de derivaţi organo-metalici, sau chiar pulberi metalice activate şi halogenuri organice [268, 269].

Procesul de formare al radicalilor în aceste sisteme reprezintă în esenţă un transfer de electroni de la metal către cea de a doua componentă, primul trecînd astfel la o stare superioară de oxidare, iar cea de a doua transformîndu-se într-un radical. De obicei aceste transformări nu se produc direct, ci metalul suferă o reacţie intermediară, trecînd într-o formă mai reactivă. Acest stadiu se realizează fie prin înlocuirea unui ligand cu o altă moleculă potrivită (monomer) (reacţie SN2), fie prin simplă disociere (SN1). Carbonilii de mangan şi molibden, pot urma spre exemplu aceste două căi de reacţie:

$$Mo(CO)_6 + \left\{ \begin{matrix} M \\ S \end{matrix} \right. \rightleftarrows Mo(CO)_5 \ldots \left\{ \begin{matrix} M \\ S \end{matrix} \right. + CO \qquad [2-248]$$

$$Mn_2(CO)_{10} \rightarrow Mn_2(CO)_9 + CO$$

M, S, reprezintă monomerul, respectiv solventul. Este posibil ca şi disocierea legăturilor Mn—Mn să contribuie la realizarea procesului, în cazul carbonililor de mangan [270].

Viteza de iniţiere produsă de către derivaţii care suferă transformarea [2—248] depinde de natura monomerului de unde rezultă caracterul selectiv al acestui tip de proces (Tabela 75).

Tabela 75

Selectivitatea în iniţiere [271]

Monomerul	Valorile activităţilor de iniţiere (Viteza de iniţiere) [carbonil] la 80°C, s^{-1}	
	$Mn_2(CO)_{10}$	$Mo(CO)_6$
Stiren	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	$22{,}5 \cdot 10^{-6}$
Metacrilat de metil	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	$94{,}6 \cdot 10^{-6}$

Aceste sisteme privesc atît iniţierea termică (cîteva reacţii primare fiind trecute în tabela 76), cît şi cea fotochimică, conform schemei propusă de C. H. Bamford [267]:

$$M_2(CO)_{10} + h\nu \rightarrow M(CO)_4 + M(CO)_6 \qquad [2-249]$$

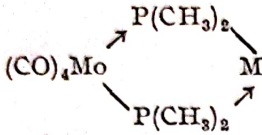
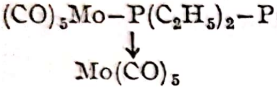
S-a presupus că $M(CO)_4$ produce o iniţiere rapidă, de forma:

$$M(CO)_4 + Cl_4C \rightarrow \text{Complex} \rightarrow \dot{C}Cl_3 + \underset{\{M(CO)_4Cl\}_2}{M(CO)_4Cl} \qquad [2-250]$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 76

Reacții primare în inițierea termică cu carbonili metalici

SN_1	Trimiterea bibl.	SN_2	Trimiterea bibl.	Necunoscută	Trimiterea bibl.
$Mn_2(CO)_{10}$	[271]	$Mo(CO)_6$	[274, 275]	$Co_4(CO)_{12}$	[279]
	[273]	$Mo(CO)_5Py$	[276]	$Co_2(CO)_6$— $-C_6H_5COOCH_3$	[279]
		$Cr(CNC_6H_5)_6$	[277]	$Co_3(CO)_9$— $-H(C_6H_5C_2H)$	[279]
		$Mo(CNC_6H_5)_6$	[277]	$Re_2(CO)_{10}$	[280]
	[273]	$W(CNC_6H_5)_6$	[277]	$Re_2(CO)_8$— $-(PC_6H_5)_3)_2$	[280]
		$Ni(CO)_4(?)$	[278]	$Re_2(CO)_3$— $-[P(C_6H_5)_3]_2$	[280]
		$Ni(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$	[281]	$C_6H_5Mn(CO)_3$	[280]
		$\{Ni\ P(OC_6H_5)_3\}_4$	[282]		
		$Pt[P(C_6H_5)_3]_4$	[283]		

în timp ce pentru $M(CO)_6$ s-au considerat reacțiile:

$$M(CO)_6 \rightleftarrows M(CO)_5 + CO$$

$$M(CO)_5 + CCl_4 \rightarrow M(CO)_5 \ldots CCl_4 \begin{cases} \nearrow M(CO)_5Cl + \dot{C}Cl_3 \\ \quad M = Re \\ \searrow M_2(CO)_{10} + CCl_4 \\ \quad M = Mn \end{cases} \qquad [2-251]$$

$$\text{Complex} + Mn(CO)_4 \rightarrow \text{produse inactive}$$

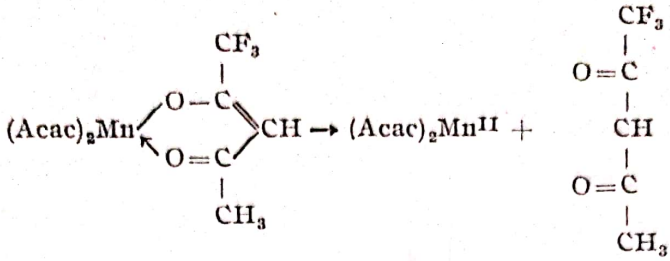
Activitatea inițiatoare a acestor sisteme depinde și de natura halogenurii utilizate și ea crește în ordinea [272]:

$$CH_2Cl_2 < CHCl_3 < CCl_4;\ CHCl_3 < CHBr_3 \simeq CHI_3 \qquad [2-252]$$

În anul 1962 E. M. Arnett și M. A. Mendelsohn [283] au dovedit capacitatea unor chelați metalici de a iniția polimerizarea. Ideea a fost continuată și dezvoltată ulterior de către E. G. Kasting și colab. [284] și C. H. Bamford și colab. [285].

În cazul chelaților de mangan, se presupune pe baza măsurătorilor de susceptibilitate magnetică că inițierea are loc prin reducerea $Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$.

În esență este vorba de scindarea sub formă de radical, a unui ligand [286]:



[2—253]

Acac = acetilacetonat

Interesul manifestat pentru găsirea condițiilor de polimerizare a diferiților monomeri cu ajutorul chelaților metalici este determinat mai ales de capacitatea acestora de a asigura polimerizarea radicalică în mod selectiv.

Caracterul radicalic al polimerizării condus în prezența acestui tip de inițiator a fost dovedit prin calculul vitezei de polimerizare. Lucrînd cu metacrilat de metil și acetilacetonat de mangan, la 80 °C se găsește o expresie a vitezei de polimerizare ce atestă dependența acesteia de rădăcina pătrată a concentrației chelatului:

$$v = 1{,}05 \times 10^{-2}[\mathrm{Mn(Acac)_3}]^{1/2}\,\mathrm{mol.l^{-1}.s^{-1}} \qquad [2-254]$$

Prezența rădăcinii pătrate din concentrația inițiatorului sugerează un mecanism radicalic. Dacă transferul de lanț și întîrzierea lipsesc, iar întreruperea decurge predominant prin disproporționare, se poate aplica ecuația obișnuită:

$$G\bar{P}n\,\frac{\mathrm{d[M]}}{dt} = \frac{k_2^2[\mathrm{M}]^2}{k_3} \qquad [2-255]$$

în care:

$G\bar{P}n$ — gradul de polimerizare mediu numeric;
[M] — concentrația monomerului
k_2, k_3 — constantele vitezei de creștere și întrerupere.

Relația [2—255], dă pentru cazul concret studiat $k_2 \cdot k_3^{-1/2} = 0{,}17$ mol$^{-1/2}$ l$^{1/2}$ s$^{-1/2}$, valoare apropiată de cea obținută normal la polimerizarea radicalică, la 80 °C a acestui monomer. Viteza de inițiere, corespunzătoare poate fi calculată cu ecuația:

$$v_1 = 5{,}1 \times 10^{-5}[\mathrm{Mn(Acac)_3}]\,\mathrm{mol.l^{-1}.s^{-1}} \qquad [2-256]$$

iar energia de activare și factorul de frecvență au următoarele valori:

$$E = 26{,}2\ \mathrm{Kcal/mol};\ A = 8{,}2.10^{-11}\ \mathrm{s^{-1}} \qquad [2-257]$$

Ideea polimerizării radicalice cu ajutorul chelaților metalici a fost extinsă și astfel verificată, la numeroși alți chelați și monomeri. S-au utilizat astfel derivați fluorurați ai acetilacetonatului de mangan $\mathrm{Mn(CF_3CO:CHCOCH_3)_3}$

[Mn(fAcac)$_3$] și diferiți monomeri — stiren, acetat de vinil, nitril acrilat, semnalîndu-se interesante diferențe în comportare, precum rezultă din tabela 77.

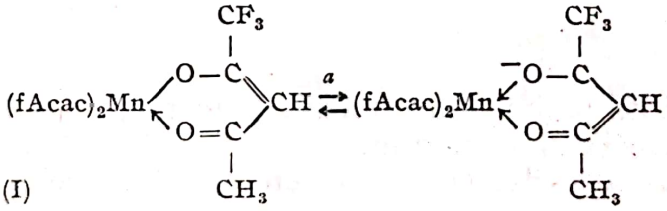
Tabela 77

Inițierea polimerizării cu Mn (Acac)$_3$ și Mn (fAcac)$_3$

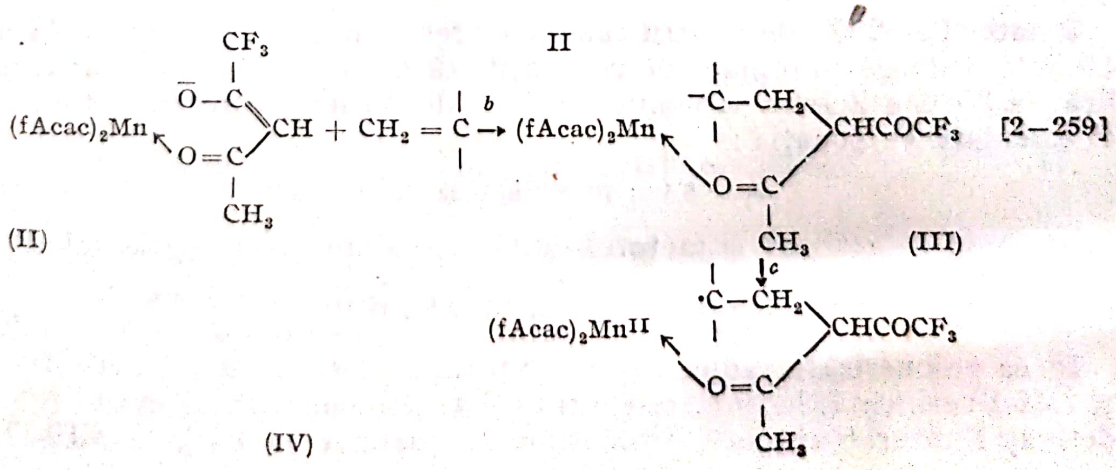
Temperatura °C	Monomerul	Chelat, conc. 10^4 (mol·l^{-1})		Viteza de polimerizare·10^6 (mol. l^{-1} ·s^{-1})
80	Stiren	Mn(Acac)$_3$	2,5	34
		Mn(f*) Acac)$_3$	2,5	1,6
60	Acetat de vinil	Mn(Acac)$_3$	4,0	190
		Mn(fAcac)$_3$	4,0	38
80	Metacrilat de metil	Mn(Acac)$_3$	4,0	210
		Mn(fAcac)$_3$		530
60	Acrilonitril	Mn(Acac)$_3$	5,8	15
		Mn(fAcac)$_3$	5,8	1090

* f) — fluor

În cazul polimerizării metacrilatului de metil s-a găsit că Mn(fAcac)$_3$ — 1,1, 1-trifluoracetilacetonatul de mangan este mai activ de *f* ori față de Mn(Acac)$_3$, energiile de activare corespunzătoare fiind de 26,2 Kcal/mol și 15,2 Kcal/mol. Caracterul selectiv al acestui mod de inițiere a polimerizării rezultă și din faptul că Mn(fAcac)$_3$ este total inactiv la polimerizarea acetatului de vinil, dar foarte activ în cazul acrilonitrilului. Această comportare este normală dacă se ia în considerare că inițierea cunoaște un prim stadiu puternic polar, mecanismul preconizat fiind următorul:



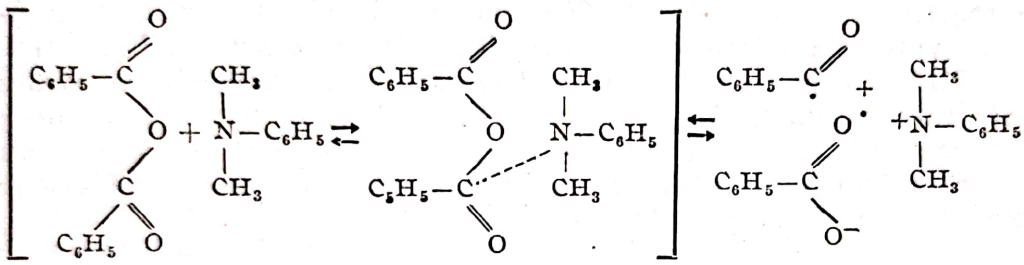
(I) [2—258]



(II) (III) (IV) [2—259]

Stadiul (*a*) exprimă scindarea heterolitică a unei legături Mn—O, favorizată de forţa atrăgătoare de electroni a grupei CF_3. Un monomer dotat cu o puternică capacitate acceptoare de electroni, adiţionează uşor generînd specia activă (II), care suferă apoi un proces de oxidare efectuat de Mn^{III} — prezent în moleculă şi se transformă într-un radical iniţiator (IV). Adiţia anionică de tip (*b*) explică natura selectivă a iniţierii. Probabil atracţia de electroni de către atomul de metal, facilitează adiţia monomerului, proprietăţile polare ale acestuia rămînînd de primă importanţă.

Complecşi cu transfer de sarcină, iniţiatori, rezultă şi prin interacţiunea anhidridelor cu aminele [287]. Cu acid benzoic şi dimetilanilină, mecanismul de complexare şi descompunere a complexului format în particule active, este următorul:



[2—260]

2.5.5. Reacţia de creştere

Creşterea lanţului, cuprinde reacţia elementară de bază a polimerizării radicalice; ea determină în mare măsură viteza de polimerizare, masa moleculară a compuşilor formaţi şi mai ales structura catenelor.

Reacţia de creştere, comparativ cu cea de iniţiere necesită o energie de activare mult mai scăzută, iar viteza corespunzătoare (v_2) este de asemenea în mai mică măsură dependentă de temperatură. Acest fapt prezintă importanţă pentru relaţia temperatură — grad de polimerizare căci acesta din urmă este proporţional cu viteza de creştere şi întrerupere.

Factor dominant, cu influenţă asupra structurii polimerilor este modul de adiţie al monomerilor, pentru care există patru posibilităţi:

$$/\backslash/\backslash-CH_2-\dot{C}XY + CH_2 = CXY \rightarrow \backslash/\backslash/-CH_2-CXY-CH_2-\dot{C}XY \qquad [2-261]$$

cap-coadă

$$/\backslash/\backslash-CH_2-\dot{C}XY + CXY = CH_2 \rightarrow /\backslash/\backslash-CH_2-CXY-CXY-\dot{C}H_2 \qquad [2-262]$$

cap-cap

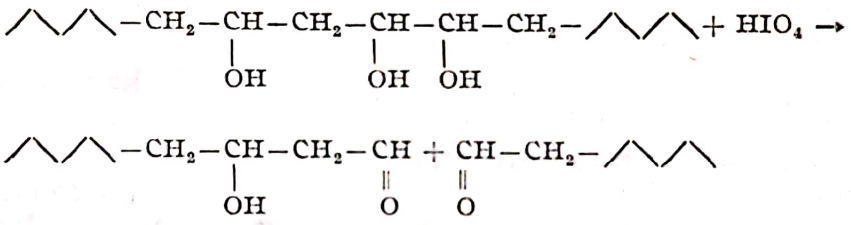
$$/\backslash/\backslash-CXY-\dot{C}H_2 + CXY = CH_2 \rightarrow /\backslash/\backslash-CXY-CH_2-CXY-\dot{C}H_2 \qquad [2-263]$$

coadă-cap

$$/\backslash/\backslash-CXY-\dot{C}H_2 + CH_2 = CXY \rightarrow /\backslash/\backslash-CXY-CH_2-CH_2-\dot{C}XY \qquad [2-264]$$

coadă-coadă

Dacă propagarea are loc exclusiv prin [2—261] și [2—263] polimerul se caracterizează printr-o structură regulată, numită cap-coadă sau structură tip 1, 3. Reacțiile [2—262] și [2—264] conduc la reunirea cap-cap și coadă-coadă a unităților structurale, iar participarea combinată a tuturor acestor modalități imprimă o structură întîmplătoare lanțului polimer. Literatura de specialitate atestă că polimerizarea radicalică decurge predominant prin adiția cap-coadă [288—289]. Încă înainte de anul 1935 H. Staudinger și A. Steinhoffer au arătat că prin distilarea distructivă a polistirenului, rezultă o serie de produse conținînd grupe fenil, ce alternează cu atomi de carbon, în timp ce combinații caracterizate prin grupe fenil ce succed un număr de atomi de carbon, n-au putut fi evidențiate. Numeroși polimeri, au fost supuși unor reacții chimice în scopul demonstrării existenței substituienților 1,2 și 1,3 [290, 291]. Rezultă că vitezele cu care se efectuiază reacțiile [2—261] — [2—264] au valori diferite. În cazul poli(acetatului de vinil) acest fapt a fost dovedit de P. Flory și F. Leutner [292]. Dacă poli(alcoolul vinilic) obținut prin hidroliza poli(acetatului de vinil) se tratează cu acid periodic — reactiv specific pentru grupările 1,2-glicolice, se scindează legătura C—C în acel loc al catenei la care acești atomi de carbon conțin grupele hidroxilice, grupa alcoolică oxidîndu-se la aldehidică:

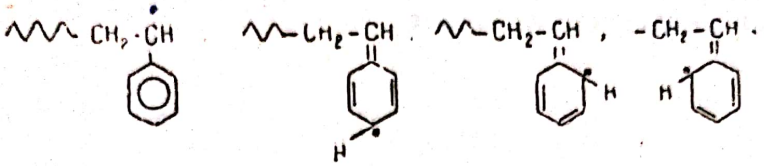


[2—265]

Hidroxilii izolați nu se oxidează cu acid periodic. Astfel, scăderea masei moleculare a poli(alcoolului vinilic) după tratarea sa cu acid periodic permite determinarea fracțiunii în structuri „cap-coadă" existente în poli(acetatul de vinil) inițial, deci a raportului dintre vitezele reacției [2—262] și {[2—261], [2—262]}. Experiențe conduse în intervalul 25—110 °C arată că acest raport crește cu temperatura fără să depășească valoarea 0,02. Diferența dintre energiile de activare a acestor două procese este 1300 cal/mol, iar raportul exponenților 0,1.

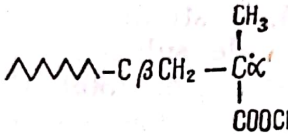
Metoda rezonanței magnetice de înaltă rezoluție, permite pentru cîteva tipuri de polimeri stabilirea microstructurii catenelor macromoleculare [293, 294]. S-a arătat astfel că în poli(fluorura de vinil) obținută prin polimerizare radicalică, 95% din unitățile structurale adiționează „cap-coadă" iar 5% formează fragmente $\sim CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-\sim$. Rezultă că final, se produce rapid adiția „coadă-coadă", restabilindu-se structura inițială a radicalului. Preferința pentru sistemul „cap-coadă" este explicabilă prin desfășurarea reacțiilor [2—261] și [2—263]. Prima este mai probabilă decît cea de a doua căci radicalul produs în acest caz este mai stabil decît cel realizat de reacția [2—263], stabilizarea efectuîndu-se prin

grupele substituiente ale atomului de carbon asociat cu electronul neîmperecheat. Astfel radicalul polistirenului poate fi scris:



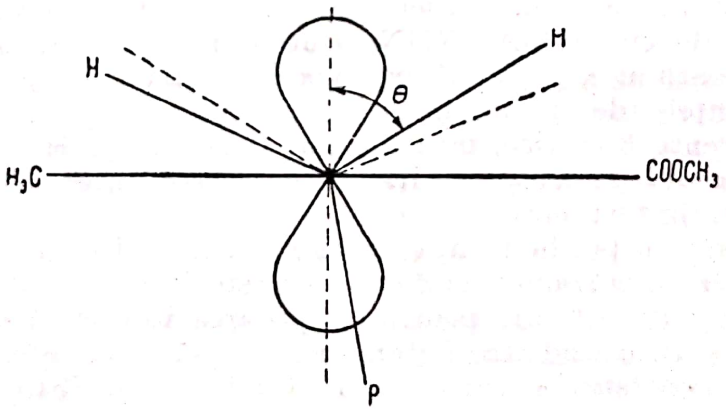
[2—266]

Dovada directă că propagarea se desfăşoară pe calea [2—261] a fost obţinută prin metoda RES. În cazul poli(metacrilatului de metil) s-a înregistrat un spectru RES caracterizat prin nouă linii din care s-a conchis că *radicalul promotor* este [295, 296]:



[2—267]

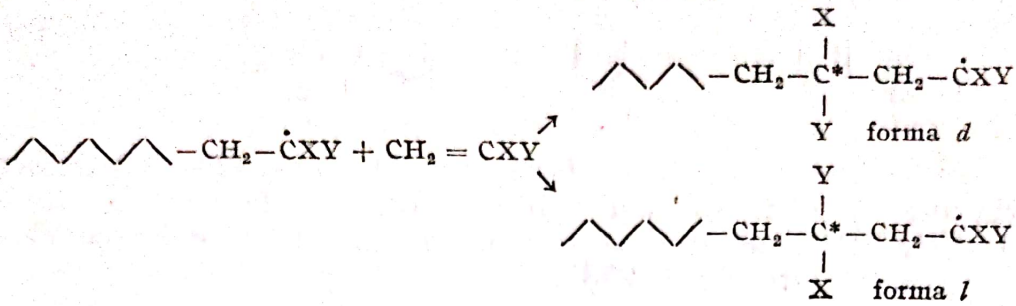
S-au produs ulterior, considerabile dezbateri în legătură cu atribuirea acestui spectru unui singur [296—298], sau mai multor radicali [299]. Un studiu asupra diferitelor probe deuterate de metacrilat de metil, a arătat prezenţa mai multor specii radicalice [300—302]. M. C. R. Simons [300] a demonstrat că spectrul RES conţinînd 9 linii trebuie interpretat în termenii unui radical cu două conformaţii preferate, rezultînd prin rotirea $C_\alpha—C_\beta$ [2—268]. Unghiul θ, avînd valori diferite ([2—268]), reprezintă de fapt o proiecţie a structurii [2—267], realizată privind în lungul axei $C_\alpha—C_\beta$:



[2—268]

Cercetări ulterioare confirmă apariţia unei conformaţii preferate, rezultînd din rotirea împiedicată în jurul legăturii $C_\alpha—C_\beta$ [303, 305]. Se pare că cele două conformaţii preferate, corespunzătoare macroradicalilor studiaţi, corespund unei oarecare torsionări a legăturii $C_\alpha—C_\beta$(de aproximativ 5°) faţă de poziţia simetrică; $\theta = 65°$. Conformaţii similar restrictate s-au observat şi la polimerii obţinuţi în fază solidă din acid metacrilic [306—307] sau metacrilat de bariu [308].

În polimerii obţinuţi din cei mai mulţi monomeri vinilici, prin adiţia obişnuită cap-coadă, fiecare atom de carbon din lanţul macromolecular este asimetric, structura catenei reprezentînd configuraţii *d* şi *l* corespunzătoare acestor centre de asimetrie:



[2–269]

În polimerizarea radicalică, aceste două forme sînt controlate de interacţiunile sterice şi electronice ale substituienţilor. Conform nomenclaturii propuse de G. Natta şi colab. [309, 310], catenele macromoleculare în care atomiide carbon asimetrici au aceeaşi configuraţie (*d* sau *l*) se numesc *izotactice*, cele în care se produce alternarea lor, *sindiotactice*, iar dispunerea întîmplătoare generează lanţuri *atactice*. În lumina acestei definiţii, toţi polimerii obţinuţi prin mecanisme radicalice sînt atactici.

G. Natta descrie tacticitatea prin legarea unităţilor vecine în lanţ, considerînd că două dintre ele sînt izotactice atunci cînd atomii de carbon asimetrici au aceeaşi configuraţie şi sindiotactice dacă sînt opuse. *Unitatea de tacticitate* este în acest caz *diada* (două unităţi structurale vecine). F. A. Bovey şi G. V. D. Thiers [311] apreciază tacticitatea analizînd trei unităţi succesive, denumite *triade*. Ei definesc ca izotactici polimeri de forma *ddd* sau *lll*, sindiotactici cei *ldl* sau *dld*, iar heterotactici de forma: *ddl*, *dll*, *lld* sau *ldd*. O asemenea definiţie este convenabilă pentru studii structurale cu ajutorul RMN, ajutînd identificarea substituienţilor la atomul de carbon α şi stabilirea experimentală a proporţiilor cu care intervin secvenţele de un anumit tip.

Din considerente teoretice, încă în anul 1944 M. L. Huggins [312] a putut prezice că stereospecificitatea macroradicalilor în creştere va fi mai pronunţată la temperaturi mai scăzute.

Cercetarea stereospecificităţii catenelor macromoleculare, a condus la ideea că *polimerizarea sindiotactică energetic* este favorizată. Ne vom aştepta deci ca energiile de activare pentru propagarea izotactică şi sindiotactică să fie diferite şi ca o sindiotacticitate crescută să se manifeste în polimerii sintetizaţi la temperaturi scăzute. B. D. Coleman [313] a definit două probabilităţi α şi β corespunzătoare apariţiei structurilor *izo-* şi *sindiotactice*, îndeplinind condiţia $\alpha + \beta = 1$ cînd aranjarea sindiotactică este favorizată $\beta > \alpha$ deci $\beta > 1/2$.

F. A. Bovey şi G. V. D. Thiers au definit un parametru σ ca probabilitate de adiţie a unei unităţi structurale la un lanţ macromolecular, păstrînd aceeaşi configuraţie cu cea anterioară şi realizînd deci un aranjament izotactic (σ este în fond acelaşi cu α). Aplicînd calcule elementare statistice, bazate pe ecuaţia lui Bernoulli, admiţînd că σ este controlat

doar de configurația unității terminale și neafectat de unitatea penultimă, se poate scrie:

$$Pi = \sigma^2 \qquad [2-270]$$

$$Ps = (1-\sigma)^2 \qquad [2-271]$$

$$Ph = 2(1-\sigma)^2 \qquad [2-272]$$

unde: *Pi*, *Ps*, *Ph* — probabilitățile de formare a secvențelor triade *izo-*, *sindio-* și *heterotactice*. Din studiile RMN asupra poli(metacrilatului de metil), F. A. Bovey și G. V. V. Thiers au reușit să obțină valorile *Pi*, *Ps*, *Ph*. S-a găsit, că polimerizarea radicalică a metacrilatului de metil este descrisă de o singură valoare a lui σ, dependentă doar de temperatură în intervalul −78° — +100°C [311, 314]. Din această dependență se estimează diferența în activare a entalpiilor și entropiilor pentru propagarea *izo* — și *sindiotactică*: $\Delta(\Delta H^{\ddagger}_{p})$ și $\Delta(\Delta S^{\ddagger})$ unde:

$$\Delta(\Delta H^{\ddagger}_{p}) = \Delta H^{\ddagger}_{i} - \Delta S^{\ddagger} \qquad [2-273]$$

$$\Delta(\Delta S^{\ddagger}_{p}) = \Delta S^{\ddagger}_{i} - \Delta S_{s} \qquad [2-274]$$

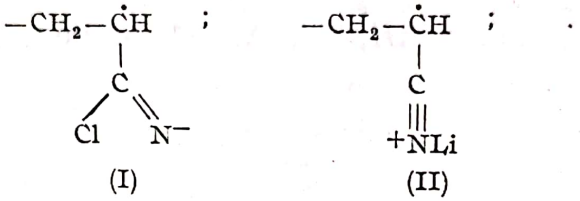
au putut fi calculate, obținîndu-se respectiv valorile: $(\Delta H^{\ddagger}_{p}) = 775 \pm 75$ cal/mol și $\Delta(\Delta S^{\ddagger}_{p}) = 0{,}0 \pm 0{,}1$ ue [314]. Luînd în considerare un spectru mai larg de condiții T. G. Fox și H. W. Schneko [315] au confirmat valabilitatea lui σ la o singură valoare a sa, obținînd $\Delta(\Delta H^{\ddagger}_{p})$ și $\Delta(\Delta S^{\ddagger}_{p})$ respectiv 1,07 ± 0,05 Kcal/mol și 0,99 ± 0,10 ue. Nu s-au cercetat în amănunt efectele produse de variația temperaturii de polimerizare. Totuși din spectrele RMN și IR, rezultă că neregularitățile scad pe măsura micșorării temperaturii de polimerizare [316, 317]. Același efect se poate obține și prin conducerea polimerizării într-un anumit solvent [318], dar în acest caz, probabil pe seama reducerii ramificării sau a masei moleculare a polimerului [319, 320].

S-a dovedit o preferință pentru propagarea sindiotactică la anhidrida metacrilică [321] favorizată în domeniul de pH = 2—10 [322]. Mai mult, s-a putut dovedi că raportul constantelor vitezelor de propagare *izo-* și *sindiotactică*, scade pe măsura creșterii pH-lui, tendința pentru adiția sindiotactică fiind mai mare între speciile fără sarcină electrică decît între cele încărcate negativ.

Pe baza unei analize detailate a structurii la numeroși compuși macromoleculari, a rezultat concluzia că în polimerizarea radicalică se manifestă în genere preferința pentru adiția sindiotactică, atunci cînd se lucrează la temperaturi scăzute și în absența interacțiunilor electronice. S-a arătat de asemenea că proporțiile relative de legături *izo-* și *sindiotactice*, în poli-

merii preparați prin polimerizarea radicalică, cît și dependența lor de temperatură, pot fi prezise din considerații asupra configurațiilor macroradicalului în creștere, rezultînd din rotirea împiedicată a legăturilor C—C din partea terminală a lanțului macromolecular [324].

Sînt de discutat, pe lîngă cele expuse, cîteva particularități ale reacției de creștere, atunci cînd alături de inițiatori sistemul mai conține și alte adausuri [286], de exemplu săruri anorganice. Astfel în condițiile polimerizării nitrilului acrilic, inițiată cu bisazoizobutironitril, la temperatura de 60°C, un adaus de 0,3 mol·l^{-1} *clorură de litiu*, dublează viteza etapei de creștere, constanta vitezei de întrerupere rămînînd neafectată; sau lucrînd cu sistemul de inițiere trietilamină — CBr_4, la adăugarea unei mici cantități de LiCl se remarcă o creștere importantă a constantei de transfer. Aceste rezultate, se dau pe seama formării unui complex între sare și radicalii în creștere, de forma:



(I) (II) [2—275]

Dintre acestea, complexul (I) cu o încărcare negativă, poate reacționa mai rapid decît radicalul necomplexat, cu legătura dublă a monomerului. S-a constatat că numai o parte mică din radicali formează complecși, în așa fel, că deși speciile (II) propagă relativ lent polimerizarea nu se va produce o scădere sensibilă a vitezei de polimerizare.

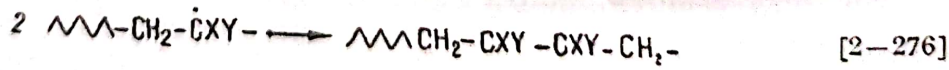
Prezența în sistemele *monomer-inițiator* a altor săruri cu efecte similare asupra reacției de creștere au fost cercetate de M. Imoto și colab. [325, 326].

2.5.6. Reacția de întrerupere [49]

Ultima etapă a polimerizării radicalice este întreruperea sau stabilizarea reciprocă a particulelor active. Există mai multe modalități de realizare a acestei reacții.

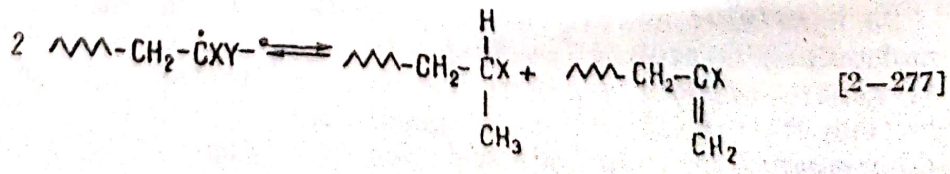
2.5.6.1. Întreruperea bimoleculară

Întreruperea reciprocă, a doi macroradicali în creștere prin ciocniri bimoleculare se poate desfășura pe două căi — *recombinare* și *disproporționare*:



[2—276]

sau



[2—277]

care au ca rezultat formarea a două sau respectiv unei singure macromolecule. Metoda de întrerupere manifestă o influenţă deosebită asupra unor aspecte ale polimerizării radicalice. Astfel, raportul dintre gradul mediu de polimerizare şi lungimea lanţului cinetic variază de la unitate, atunci cînd întreruperea se realizează exclusiv prin disproporţionare, la 2 cînd are loc recombinarea, sau la valori intermediare dacă participă ambele mecanisme la realizarea ultimului stadiu al polimerizării. În mod similar este afectată distribuţia masei moleculare în polimer. Raportul dintre masele moleculare medii şi gradul mediu de polimerizare ia valorile 2 sau 1,5 după cum este vorba de o disproporţionare sau recombinare completă.

Reacţia de întrerupere introduce de asemenea o concentraţie mică de grupe necaracteristice în polimer. S-a arătat, că etapa de creştere se desfăşoară de obicei printr-un mecanism predominant cap-coadă, radicalii terminali conţinînd grupul „cap". Întreruperea prin recombinare conduce deci la doi polimeri caracterizaţi în principal prin secvenţe cap-cap, în timp ce disproporţionarea realizează două catene — una saturată, alta nesaturată.

Atunci cînd structurile cap-cap derivă din monomeri ce conţin substituienţi este caracteristică apariţia efectelor sterice, iar legăturile nesaturate formate prin disproporţionarea radicalilor pot deveni reactive în anumite condiţii, de unde rezultă că tipul întreruperii poate influenţa proprietăţile polimerului. Spre exemplu dacă în grupele finale ale poli(metacrilatului de metil) apar funcţii nesaturate, el va fi mai uşor susceptibil la distrucţia termică [327].

În genere se consideră că întreruperea nu decurge exclusiv printr-un singur mecanism, ci cele două mecanisme participă simultan în proporţii diferite. S-au făcut încercări de a stabili cota de participare a fiecăreia dintre cele două reacţii la realizarea stabilizării reciproce a particulelor active. B. Baysal şi A. V. Tobolsky [328] arată că acest lucru este posibil atunci cînd unii parametri cinetici cum ar fi viteza de iniţiere şi lungimea lanţului cinetic, pot fi determinate prin metode diferite.

Informaţii asupra modului de întrerupere se pot obţine de asemenea prin utilizarea unui radical primar ce conţine o grupă funcţională (carboxilică, hidroxilică, etc.) care devine elementul terminal al catenei după ciocnirea celor două particule active [329, 230]. După izolarea şi determinarea masei moleculare a polimerului, capetele conţinînd grupe funcţionale se cuplează cu un reactiv bifuncţional adecvat, rezultînd astfel creşterea masei moleculare a polimerului. Dacă întreruperea s-a realizat prin disproporţionare, masa moleculară nu trebuie să crească mai mult decît cu un factor doi, în timp ce recombinarea determină creşteri mult mai însemnate.

Aşa cum s-a arătat deja, mecanismul întreruperii afectează forma distribuţiei maselor moleculare. Principial deci trebuie să fie posibilă deducerea mecanismului de întrerupere prin cercetarea distribuţiilor moleculare determinate teoretic şi experimental, aplicînd diferite tehnici de fracţionare.

În anumite împrejurări recombinarea poate fi detectată prin reacţii de grefare. P. W. Allen şi colab. [331] au arătat că dacă polimerizarea metacrilatului de metil, iniţiată cu bisazoizobutironitril-marcat se conduce

în prezență de poli(*trans*izopren), grefarea nu apare prin interacțiunea radicalilor corespunzători. Dacă însă se adaugă mici cantități de peroxid de benzoil nemarcat, grefarea se realizează și produsul format posedă o anumită activitate provenită din bisazoizobutironitrilul marcat legat pe calea întreruperii prin recombinare.

O metodă mai recentă utilizînd reacțiile de grefare și reticulare, capabile să dea informații cantitative, au la bază folosirea unui *prepolimer* ca inițiator [332]. Dacă sistemul inițiator este constituit dintr-un *prepolimer* conținînd grupări halogenate și un carbonil metalic, inițierea se desfășoară prin extragerea unui atom de halogen, lanțul în creștere fixîndu-se la *prepolimer*. Întreruperea prin disproporționare va produce exclusiv *polimerii grefați*, pe cînd combinarea — *compuși reticulați*. Folosirea unui prepolimer a cărui constituție inițială este cunoscută, dă posibilitatea stabilirii tipului de întrerupere. Astfel, pe de o parte, numărul de legături necesare formării rețelei tridimensionale, se deduce din teoria gelifierii, iar pe de altă parte, măsurînd durata necesară realizării acestei reacții este posibilă determinarea vitezei de formare a radicalilor ce stau la baza reticulării, care comparată cu viteza totală de inițiere dă informații cu privire la reacțiile de combinare și întrerupere.

O altă cale menționată în literatura de specialitate, ce poate fi folosită în același scop este *studiul radicalilor model* [333] dar rezultatele nu pot fi cantitative căci compararea radicalilor mici poate fi mult influențată de efectele grupelor finale.

Cei mai utilizați monomeri în studiile de caracterizare a mecanismului de întrerupere sînt stirenul și metacrilatul de metil. Cîteva rezultate obținute sînt cuprinse în tabela 78. Se pare totuși că nu este posibilă determinarea

Tabela 78

Raportul k_3c/k_3d în polimerizarea radicalică a metacrilatului de metil [49]**

T°C	[336]	[337]	[338]	[332]
0	0,67	—	—	0,49
25	0,44	—	—	—
40	—	—	2,27	—
60	0,17	—	1,33	—
80	—	0,74	0,77	0,23

* k_3c — constanta vitezei de întrerupere prin combinare
** k_3d — constanta vitezei de întrerupere prin disproporționare

mecanismului întreruperii în baza argumentelor sterice, pentru orice mecanism de inițiere (aplicat chiar acestor doi monomeri), căci se știe că radicalii etil, se inactivează pe ambele căi, atunci cînd se lucrează în fază lichidă și gazoasă [334, 335].

Scanned with OKEN Scanner

2.5.6.2. Întreruperea prin difuzie

Primul indiciu că procesele de difuzie sînt importante în întreruperea bimoleculară a macroradicalilor este interpretarea *efectului de gel* (Trommsdorff-Norrish) denumit şi de *autoaccelerare*, care se observă la un număr de polimerizări, conduse la conversii finite. Se consideră că ridicarea pronunţată a vîscozităţii asociată cu polimerizările avînd conversii mari, reduce viteza de difuzie a radicalilor în creştere şi a reacţiei de întrerupere, determinînd astfel creşterea vitezei în etapa de propagare. În prezent se cunosc multe reacţii controlate prin difuzie, chiar în stadiul iniţial al polimerizării. Argumentele care justifică această idee rezultă pe de o parte din determinarea energiilor de activare aparţinînd etapei de întrerupere, care în genere au valori mici şi de acelaşi ordin de mărime cu cele caracteristice difuziei solventului, iar pe de altă parte, din stabilirea constantelor vitezei de întrerupere pentru diferite specii radicalice, care în cele mai multe cazuri, sînt foarte asemănătoare. Se pare că în numeroase polimerizări întreruperea este controlată în principal prin difuzie şi în mai mică măsură prin structura chimică a speciilor active [339]. Determinarea constantelor de întrerupere în cazul metacrilatului de metil pe un domeniu de vîscozităţi cuprins între 0,40—1000 cP, utilizînd amestecuri de solvenţi arată că la 40 °C, acestea sînt invers proporţionale cu vîscozitatea solventului [340, 341], fapt confirmat şi de calculele teoretice efectuate de R. D. Burkhart [342]. Din constatări teoretice rezultă [342] că pentru catene flexibile constanta vitezei de întrerupere este strict invers proporţională cu vîscozitatea solventului, iar la cele rigide, apar abateri mai mult sau mai puţin importante (spre exemplu la acrilatul de butil [340] şi la o serie de metacrilaţi de alchil [341]). O examinare detaliată a *curbei conversie-timp* caracteristică polimerizării metacrilatului de metil arată că în stadiul iniţial constantele de întrerupere cresc cu conversia, cauzînd o scădere mai mare a vitezei decît cea evaluată din consumul reactanţilor [341]; constanta scade ulterior cu creşterea vîscozităţii. Pentru a explica o asemenea comportare se iau în consideră *două procese de difuzie: primul se consideră difuzia centrelor de greutate ale catenelor macromoleculare, controlată de mişcările de translaţie ale moleculelor*. Pe măsura creşterii concentraţiei în polimer, forma de încolăcire a polimerului variază şi afectează difuzia determinată de mişcările de translaţie. Creşterea vitezei observată în primele stadii ale polimerizării metacrilatului de metil se explică prin scăderea tendinţei de încolăcire a lanţurilor care cauzează creşterea difuziei prin translaţie şi îmbunătăţirea constantelor de întrerupere. [339, 341]. *Al doilea proces de difuzie denumit „segmental" constă în difuzia radicalilor finali de la capătul încolăcit al catenei, într-o situaţie favorabilă de reacţie*. Difuzia segmentală scade cu creşterea vîscozităţii solventului şi reduce constanta vitezei de întrerupere în medii vîscoase [341]. Atunci cînd difuzia segmentală controlează viteza totală a reacţiei, întreruperea prin difuzie nu poate fi studiată prin evaluarea creşterii vîscozităţii mediului datorită formării polimerului, căci valoarea

globală a acestei mărimi este dată atît de interacţiunile dintre catenele încolăcite cît şi de împiedicarea difuziei segmentale.

Întreruperea controlată prin difuzie a fost stabilită pentru un număr de monomeri [343]. S-a arătat, că deşi reacţia radicalilor cu catenă lungă este controlată de difuzia segmentului final, există suficiente posibilităţi de deplasare a moleculelor mici. Spre exemplu la polimerizarea metacrilatului de metil reacţia nu este controlată de difuzie la o conversie de 40% [344].

Un caz limită al întreruperii controlată prin difuzie se întîlneşte la polimerizările în care polimerul format precipită în timpul creşterii, radicalii rămînînd imobilizaţi în masa solidă obţinută. Un efect similar se cunoaşte la procesele conduse în solvenţi în care catenele macromoleculare sînt puternic încolăcite. Întreruperea controlată de difuzie, în asemenea cazuri, este în mai mare măsură afectată de tipul de solvent, decît de vîscozitatea mediului [345].

2.5.6.3. Întreruperea prin radicali primari

Întreruperea prin radicali primari se neglijează de cele mai multe ori în redarea schemelor cinetice, căci apare în mod mormal la polimerizările în fază omogenă, la viteze mari ale iniţierii şi concentraţii ridicate ale monomerului. Reacţiile de bază ce se iau în considerare la analiza întreruperii prin radicali primari sînt:

$$\dot{R}c + \dot{R}c \rightarrow \text{produse} \qquad [2-278]$$

$$\dot{R}n + \dot{R}c \rightarrow Pn \qquad [2-279]$$

$\dot{R}c$ — radicali din molecule diferite (iniţiator spre ex.)

$\dot{R}n$ — macroradical în creştere

O analiză cinetică completă a unei scheme de reacţie, incluzînd întreruperea prin radicali primari, conduce la relaţii complicate. În tratarea cinetică obişnuită, relaţiile de întrerupere prin radicali primari sînt privite ca speciale, recurgîndu-se de obicei la simplificări [346—351]. Atunci cînd radicalii primari participă la reacţia de întrerupere, apar o serie de efecte cu totul caracteristice: viteza polimerizării este afectată de exponentul vitezei de iniţiere, luînd adesea valori mai mici ca 0,15. Din cauza competiţiei dintre monomer şi macroradicalii în creştere pentru radicalii primari, viteza iniţierii este dependentă de monomer şi ordinul total al concentraţiei acestuia pentru polimerizare, devine mai mare ca unitatea.

Întreruperea prin radicali primari, sau radicali de dimensiuni mici este proprie polimerizării în emulsie. Conform ipotezei lui Smith-Ewart, întreruperea unui lanţ lung, în creştere, într-o micelă sau particulă de polimer, apare rapid cînd alţi radicali pătrund în sfera de reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

2.5.6.4. Întreruperea prin inhibare și întîrziere [49, 352]

Alte reacții ce se cer tratate în cadrul întreruperii sînt cele care apar la adăugarea în concentrații mici a *inhibitorilor* și *întîrzietorilor.*

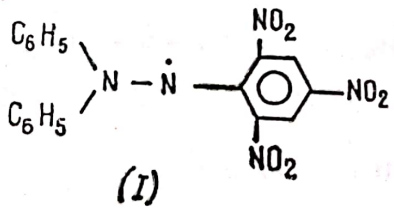
Un *inhibitor este o substanță ce reacționează cu centrele active primare distrugîndu-le.* Deci inhibitorii previn formarea unor cantități măsurabile de polimer, în condiții, în care în absența lor s-ar produce polimerizarea. *Întîrzietorii sînt substanțe ce reduc viteza de polimerizare. Stadiul actual al cunoștințelor* în această problemă, *justifică considerarea acestor două fenomene ca diferind doar prin mărimea vitezelor de reacție nu și a mecanismelor chimice.*

Inhibitorul sau întîrzietorul, reacționează cu monomerul în etapa de creștere a lanțului dînd specii inactive sau puțin active. Aceste substanțe, se consumă în procesul de polimerizare, iar durata efectului obținut este proporțională cu concentrația lor.

Inhibitorii de tip radicalic sînt de un deosebit interes tehnologic, prevenind polimerizarea monomerilor în timpul depozitării sau transportului. Acest efect a fost comunicat pentru prima dată de către G. V *Schulz* și E. H u s e m a n n, iar primul studiu sistematic s-a efectuat de către S.G. Foord [353].

Un radical stabil poate funcționa ca inhibitor, — dacă nu inițiază polimerizarea, — datorită reactivității sale reduse, dar reacționează în schimb rapid și stoiechiometric cu macroradicalii în creștere. Astfel produsul de reacție rezultat prin interacțiunea radicalului și inhibitorului nu mai conține un electron neîmperecheat devenind inactiv în procesul de inițiere.

Radicalul liber 2,2 difenil 1-picrilhidrazil (DPPH) (I) este foarte activ în inhibarea polimerizării:

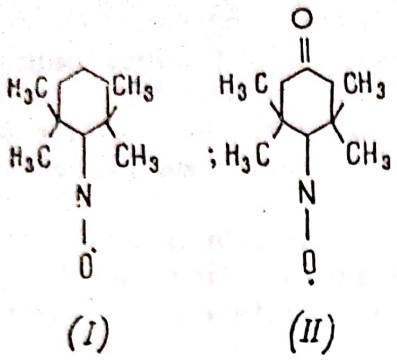


(I)

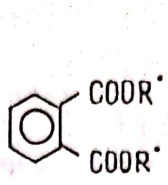
Mult timp s-a considerat acest radical stabil complet inactiv în reacțiile de inițiere, el fiind utilizat la cercetarea cineticii formării radicalilor liberi în procesele de polimerizare [354]. Totuși datele lui G. S. H a m m o n d [355] și P. D. B a r l e t t [354] arată o viteză de reacție a DPPH cu radicalii generați la descompunerea 22′ bisizobutironitrilului. Reacția decurge nestoiechiometric și este sensibilă la oxigen. După C. W a l l i n g [356] folosirea DPPH-ului în studiul cineticii radicalilor liberi poate avea din acest motiv limitări. Precauțiuni similare sînt notate de F. T ü d ö s și c o l a b. [357].

Un alt radical stabil este trifenilmetilul care funcționează în genere ca inhibitor, dar în anumite împrejurări este capabil să inițieze și polimerizarea.

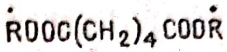
S-a observat însă că numărul de lanţuri întrerupte prin activitatea sa este mai mare decît cel al celor iniţiate [358]. O comportare asemănătoare manifestă şi mono- sau biradicalii de tip azotoxidic, capabili să adiţioneze lent la dubla legătură a stirenului sau α-metilstirenului. Cîţiva dintre ei sînt:



(I) (II)

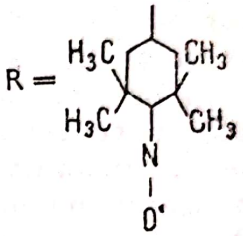


(III)



(IV)

în care



iar o schemă a reacţiei de adiţie la dubla legătură vinilică este următoarea [359]:

$$\ddot{B} + C_6H_5-CH=CH_2 \longrightarrow \begin{cases} \dot{B}-CH_2-\dot{C}H(C_6H_5) \\ \text{produs de reacţie stabil} \end{cases} \qquad [2-280]$$

$\ddot{B}$ — *biradical*

$$\dot{B}-CH_2-\dot{C}H(C_6H_5) + nC_6H_5-CH=CH_2 \rightarrow \dot{B}-[CH_2-CH(C_6H_5)]_n-CH_2-\dot{C}H(C_6H_5) \qquad [2-281]$$

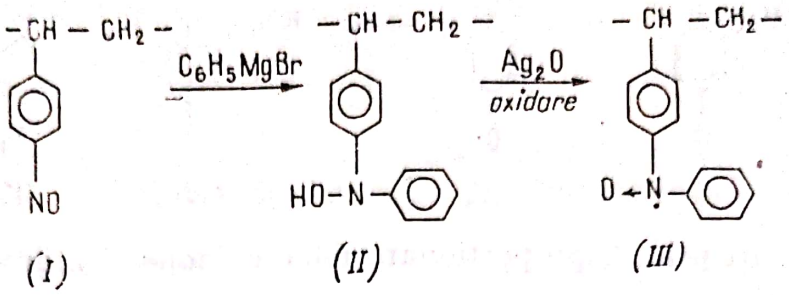
$$\ddot{B} + \dot{B}-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_n-CH_2-\dot{C}H(C_6H_5) \rightarrow \dot{B}-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_{n+1}-\dot{B} \qquad [2-282]$$

$$\dot{B}-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_n-CH_2-\dot{C}H(C_6H_5) + \dot{B}-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_{n+1}-\dot{B} \rightarrow$$

$$\dot{B}-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_{n+1}-B-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_{n+1}-\dot{B} \qquad [2-283]$$

$$\dot{B}-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_{n+1}-\dot{B} + C_6H_5-CH=CH_2 \rightarrow \dot{B}-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_{n+1}-B-CH_2-\dot{C}H(C_6H_5) \qquad [2-284]$$

Recent s-a propus ca inhibitor în polimerizarea stirenului un poliradical macromolecular stabil obținut prin transformarea treptată a poli(*p*-nitrozopolistirenului (I) [360]:



(I) (II) (III) [2—285]

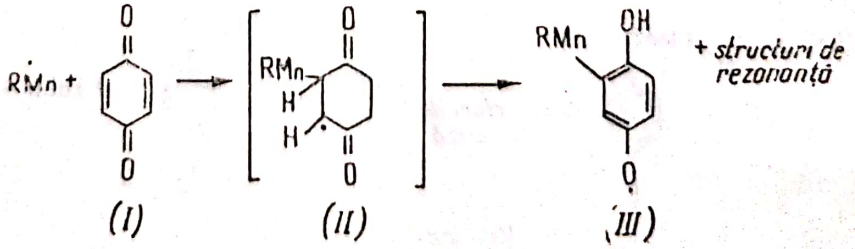
Cei mai obișnuiți inhibitori nu au însă caracter radicalic. Ei funcționează prin interacțiune cu macroradicalii în creștere, producînd specii cu reactivitate redusă și limitînd tendința de creștere. Final aceste specii dispar prin întrerupere cu alți radicali sau prin reinițierea lanțului.

Fără îndoială cel mai frecvent inhibitor utilizat, și cercetat în măsura cea mai mare este 1,4-benzochinona [354, 358, 360—375]. La cantități sub 0,01% adăugate în mediul de polimerizare ea produce suprimarea completă a acestui proces în cazul a numeroși monomeri. Durata perioadei de inducție este proporțională cu concentrația inițială de chinonă introdusă.

În absența oxigenului ea nu funcționează ca inhibitor, căci mecanismul stabilizării radicalilor depinde de oxidarea sa la chinonă.

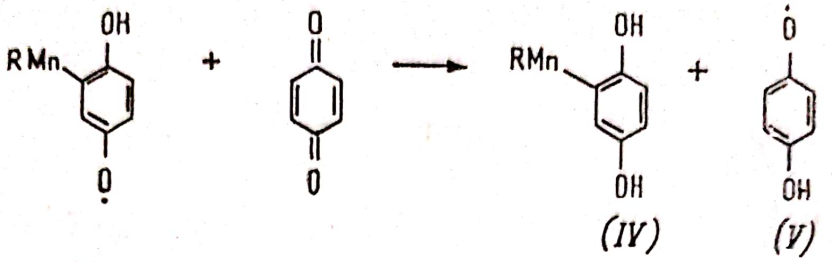
Compușii halogenați [376], diferiți fenoli [353, 377—381], compușii nitroaromatici [354, 360,382—385], compușii nitrozoaromatici [386], aminele [354, 361, 378, 387, 388] și tiolii [389, 390] sînt citați drept inhibitori. Au mai fost de asemenea studiate și alte chinone decît benzochinona.

Mecanismul acțiunii inhibitorilor a fost cercetat mai ales de C. C. Price și colab. [360, 391—193], stabilind scheme specifice pentru chinone, cloranil, compuși nitroaromatici. În concepția sa un macroradical în creștere reacționează cu o chinonă și produce un radical liber inactiv printr-o substituție nucleofilă (termenii de „activ" și „inactiv" în acest caz se referă numai la capacitatea radicalilor formați de a adiționa la monomer):



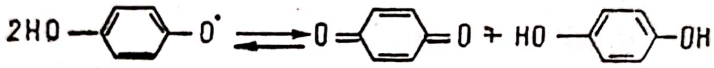
(I) (II) (III) [2—286]

Compusul (III) poate reacționa cu o nouă moleculă de chinonă, dînd un derivat substituit (IV) și un radical hidrochinonic (V) a cărui stabilitate ridicată asigură de fapt inhibarea:

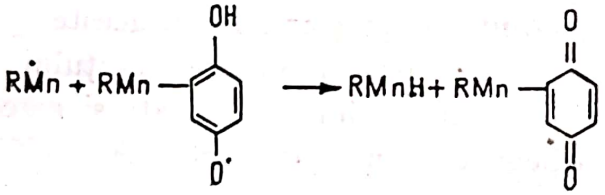


(IV) (V) [2—287]

Radicalii formați prin disproporționare refac chinona și hidrochinona:

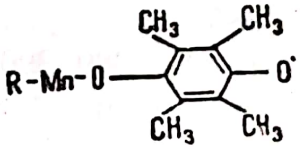


[2—288]



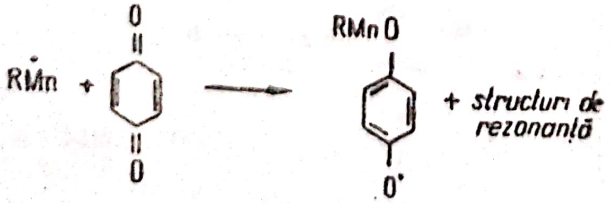
[2—289]

S. G. Foord [353] a găsit că fenantrachinona are o putere de inhibare de același ordin de mărime cu benzochinona. Ca și benzochinona, chinonele alchilsubstituite limitează brusc perioadele de inducție în timpul polimerizării diferiților monomeri (acetat de vinil spre exemplu, inițiat cu peroxid de benzoil [354, 370]) fixînd diferiți macroradicali în creștere, formați [354]:

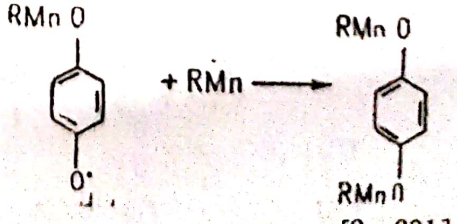


Date ulterioare [370] presupun copolimerizarea chinonei cu monomerul.

Se mai subliniază [394] că substanțele inhibitoare de tip chinonic reacționează în principal cu macroradicalii în creștere și în mult mai mică măsură cu radicali primari, mai activi, provenind spre exemplu din descompunerea inițiatorului. Astfel în cazul polimerizării în masă a stirenului, inițiată de peroxidul de benzoil, macroradicalul în creștere atacă în principal molecula chinonei la atomul de oxigen producînd dieterii corespunzători:

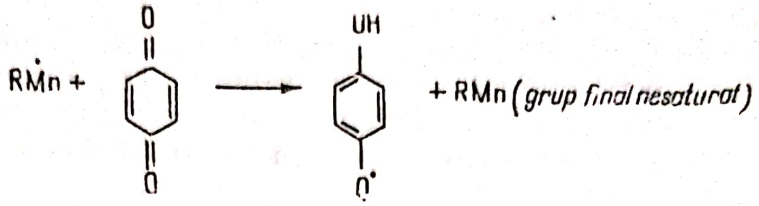


[2—290]



[2—291]

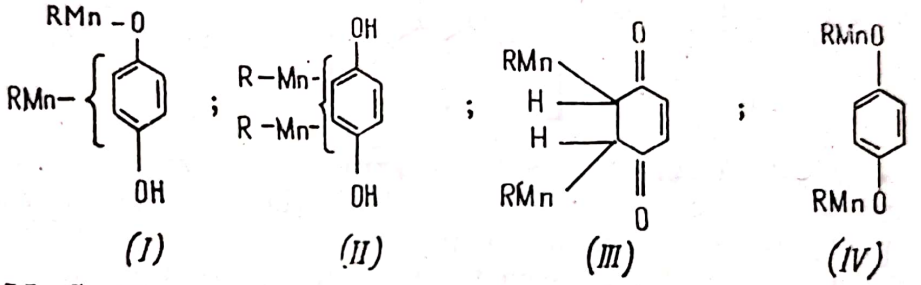
Macroradicalii pot fi de asemenea disproporţionaţi cu o moleculă de chinonă formînd eteri şi produse de hidrogenare:



[2—292]

Se consideră că o moleculă de chinonă întrerupe două lanţuri cinetice întrucît dispare o moleculă de inhibitor pentru fiecare moleculă de iniţiator descompus.

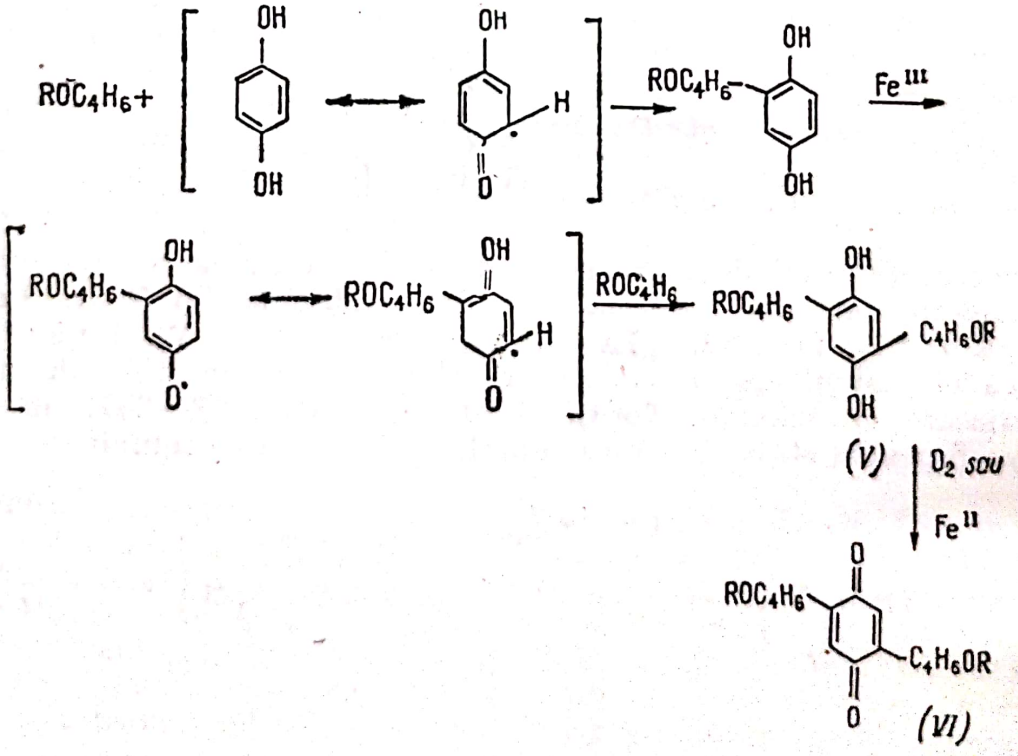
În genere s-a constatat în cazul chinonelor că reacţia de substituţie la nucleu nu este cea principală, predominînd formarea dieterului hidrochinonei, dînd compuşi de forma:



(I) (II) (III) (IV)

[2—293]

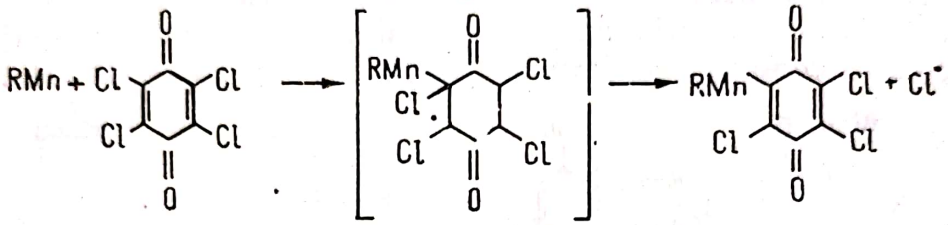
Totuşi M. S. Karash, F. Kawahara şi W. Nuclenberg [363] au găsit produsul (V) ca rezultat al reacţiei primare a chinonei cu butadiena în prezenţa terţiar-alchil-hidroperoxizilor şi $Fe^{(III)}$ şi au propus următoare schemă de reacţie:



[2—294]

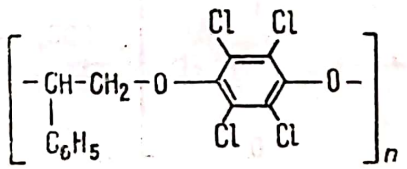
În timpul reacției și a operației de izolare compusul (V) este în mare parte oxidat de aer și sărurile de fier prezente în soluție trec în forma (VI). Substituția la nucleu decurge în acest caz după un alt mecanism decît cel propus de C. C. Price. Cercetători japonezi subliniază că inhibitorul propriu-zis este hidrochinona și stabilesc că pentru a fi eficace această substanță cere prezența unui oxidant, iar chinonele a unui reducător. În orice caz și acești autori arată că inhibitorul nu distruge direct sistemul inițiator.

Un alt inhibitor experimentat, este 2,3,5,6 tetrabenzochinona sau cloranilul. Primul care a utilizat această substanță a fost C. C. Price și colab. [392, 393] privindu-l în special ca agent de transfer:



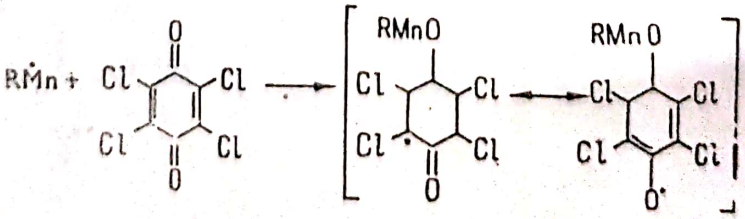
[2—295]

Ulterior s-a arătat că această reacție se explică datorită utilizării în timpul polimerizării a unor concentrații mari de inițiator și că în alte condiții cloranilul poate fi un inhibitor eficace [395]. J. W. Breitenbach și A. J. Renner utilizînd această substanță la polimerizarea stirenului inițiată de peroxidul de benzoil, găsesc inexplicabil mecanismul propus de C. C. Price. Ei arată că datorită efectului de inhibare, cloranilul copolimerizează cu stirenul, manifestînd o pronunțată tendință de întîrziere a polimerizării, polimerul rezultat avînd structura [396]:

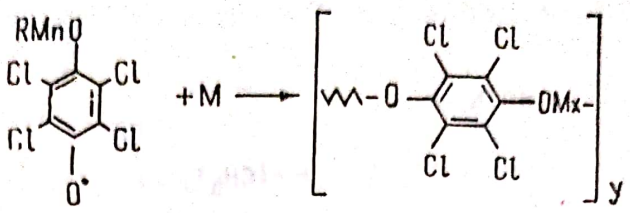


[2—296]

La concentrații mari două molecule de stiren consumă o moleculă de cloranil. Aceste date sînt confirmate și de rezultatele lui F. A. Bovey și I. M. Kolthoff [397]. Ei confirmă ideea lui J. W. Breitenbach că cloraninul este un inhibitor neideal și în condițiile discutate copolimerizează cu stirenul. Totuși ei propun reacția [2—297], în care $x=2$ și $y=5$ pentru stiren în care cloranilul acționează ca inhibitor ideal:



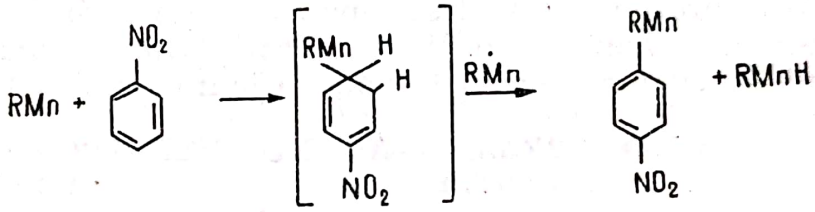
[2—297]



[2—298]

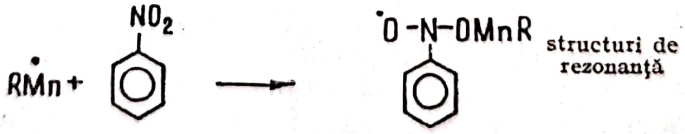
O altă clasă importantă de inhibitori de polimerizare o reprezintă compuşii nitrici. Ei sînt însă mai puţin activi decît chinonele. Deşi inhibă polimerizarea acetatului de vinil [354, 370] sînt puţin eficace în polimerizarea metacrilatului de metil [370] şi deloc în cea a stirenului.

C. C. Price şi D. A. Durham [360] au arătat că polistirenul format în prezenţa compuşilor nitroaromatici conţine azot, iar cînd se lucrează în soluţii de nitrometan mecanismul de reacţie propus este:



[2—299]

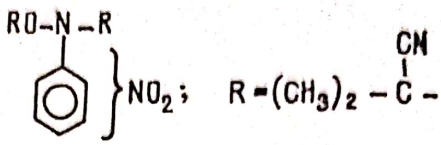
H. Mark şi V. A. Tobolski [398] au arătat că substituţia în nucleul benzenic, conform mecanismului propus de C. C. Price apare contrarie principiului de substituţie ionică cu substituienţi polari. M. S. Karash, F. Kawahara şi W. Nuclenberg [363] cred că în cazul utilizării m-dinitrobenzenului sau 2,4 dinitrobenzenului ca inhibitori de polimerizare nu rezultă compuşii indicaţi de ecuaţia [2—299]. În baza studiilor cinetice P. D. Barlett şi colab. [354, 381 ,385] au prezentat dovada că atacul macroradicalului iniţial are loc la atomul de oxigen al derivatului nitric:



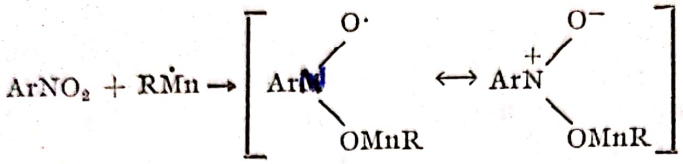
[2—300]

Acelaşi mecanism îl confirmă datele obţinute de N. Ivamoto şi O. Simamura [383] şi W. P. Norris [399] care au examinat reacţia radicalilor 2-ciano 2 propil obţinuţi din descompunerea termică a 22′ bis-izobutironitrilului cu o serie de derivaţi nitrici ca: nitrobenzen, *m*-dinitrobenzen, *o,p* dinitrobenzen, 1,3,5 trinitrobenzen. Ei au izolat şi identificat produse cu structura generală [2—301] alcătuite pe principiul fixării radicalilor primari la atomul de oxigen din grupa NO_2 ,ceea ce con-

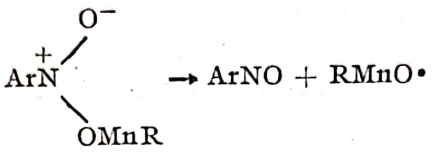
duce la un radical intermediar [2—302] care suferă următoarea descompunere:



[2—301]

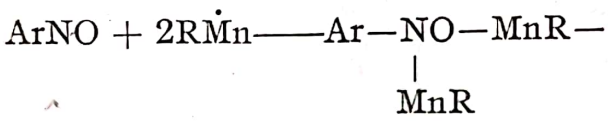


[2—302]



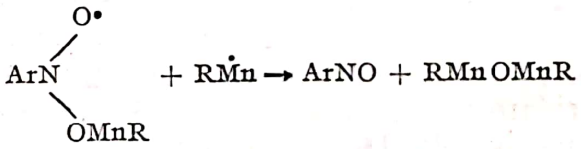
[2—303]

După părerea autorilor citaţi descompunerea radicalului decurge monomolecular dînd un derivat nitrozo şi un radical ($RMnO^{\cdot}$). Compusul nitrozo se poate combina cu doi radicali formînd o hidroxilamină trisubstituită:



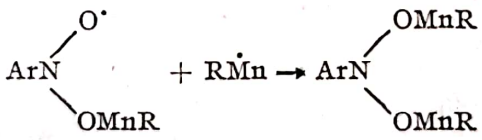
[2—304]

G. S. Hammond şi P. D. Barlett consideră că descompunerea ar putea decurge şi bimolecular:



[2—305]

iar după F. Tüdős şi colab., reacţia ar fi:



[2—306]

Întrucît S. G. Foord [353] a demonstrat caracterul pronunţat inhibitor al derivaţilor nitrozo, aceste reacţii ar explica eficienţa ridicată de oprire a creşterii macroradicalilor de către derivaţii nitrici observată de G. S. Hammond.

În sfîrşit, mai menţionăm rolul de întîrzietori ai polimerizării radicalice manifestat de unii coloranţi redox [400]. R. M. Haines şi W. A. Watters [401] au arătat că aceştia (ex.: 2,6 diclor-fenolul, indofenolul, fenilindofenolul, albastrul de metilen, indigotetrasulfonatul de potasiu, etc.) sînt reduşi şi decoloraţi de către radicalii liberi rezultaţi prin descompunerea unor derivaţi azoalifatici. I. Kar şi B. M. Mandal, propun

următoarea schemă de reacție a coloranților redox prezenți într-un mediu de polimerizare [400]:

$$C \rightarrow 2C^{\cdot} \qquad [2-307]$$

$$C^{\cdot} + M \rightarrow M_1^{\cdot} \qquad [2-308]$$

$$M_1^{\cdot} + M \rightarrow M_2^{\cdot} \qquad [2-309]$$

$$M_x^{\cdot} + M^{\cdot} \rightarrow M_{x+1}^{\cdot} \qquad [2-310]$$

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \rightarrow \begin{cases} P_{n+m} \\ P_n \cdot : P_m \end{cases} \qquad [2-311]$$

$$M_n^{\cdot} + D \rightarrow \begin{cases} P_n + HD^{\cdot} \\ M_nD^{\cdot} \end{cases} \qquad [2-312]$$

în care: C — inițiatorul; M — monomerul; $M_n^{\cdot}$ și P_n — macroradicali și respectiv polimer cu grad de polimerizare n; D — colorantul; $HD^{\cdot}$ — colorant radical rezultat prin transferul hidrogenului de la radicalul polimer la molecula de colorant; $M_nD^{\cdot}$ — radical cu reactivitate redusă incapabil de creștere ulterioară.

În domeniul inhibării numeroase studii au fost consacrate cercetării corelației dintre structura substanței și eficiența stabilizării macroradicalilor în creștere. Astfel J. W. Breitenbach și A. Fally [402] au cercetat relația dintre eficiența inhibării unei serii de chinone și potențialul lor oxido-reducător. Se constată că la substanțele cu potențial oxido-reducător superior 1,4-benzochinonei activitatea inhibitoare este mai pronunțată, dependența dintre cele două mărimi fiind liniară numai la derivații metilsubstituiți. Halochinonele spre exemplu, prezintă o activitate de inhibare mult crescută comparativ cu potențialul oxido-reducător ce le caracterizează. Această comportare diferențiată se explică prin aceea că nu toate chinonele produc inhibarea după același mecanism [370].

E. Tüdös și colab. [382] subliniază că activitatea de inhibare a chinonelor depinde de fapt de mai mulți factori și anume: de potențialul redox, de coeficientul stoiechiometric, de numărul și mărimea substituienților (Tabela 79). *Coeficientul stoichiometric fiind definit ca număr de radicali dezactivați de o moleculă de inhibitor* [352]. S-a găsit de asemenea că valoarea *constantei de inhibare* caracteristică derivaților nitrici *meta*-și *parasubstituți* se supune legii lui Hammet [403] atunci cînd volumul substituienților este mic (—H, —CH_3, —OCH_3, —Cl) [404, 405].

Capacitatea de inhibare a substanțelor este cu atît mai mare, cu cît proprietățile electronoatrăgătoare ale substituienților sînt mai pronunțate.

Această activitate de inhibare se caracterizează de obicei prin valoarea constantei de inhibare, rezultată din relația:

$$\frac{d[I]}{d[M]} = \frac{k_{2i}}{k_2} \frac{[I]}{[M]} \qquad [2-313]$$

în care:

[I] — concentrația inhibitorului; [M] — concentrația monomerului; k_{2i} — constanta vitezei de inhibare; k_2 — constanta vitezei de creștere; *raportul* k_{2i}/k_2 fiind cunoscut sub denumirea de *constanta inhibării*.

Tabela 79

Efectul substituienţilor asupra proprietăţilor de inhibare ale trinitrobenzenului simetric substituit [404]

Substituientul	Constanta vitezei de inhibare / Constanta vitezei de iniţiere
— NH_2	11,8
— CH_3	14,6
— OCH_3	20,3
— $COOC_2H_5$	57,2
— Cl	58,7
— H	64,2
— OH	211

Cîteva valori utile pentru compararea eficienţei diferiţilor inhibitori, în raport reciproc, sau cu monomerii, rezultă din tabela 80. Se observă spre exemplu că benzochinona şi cloranilul sînt inhibitori mai eficaci în polimerizarea stirenului decît în cea a metacrilatului de metil.

Tabela 80

Constantele de inhibare pentru cîţiva monomeri polimerizaţi la ~45°C [404]

Monomerul	Inhibitorul	k_2/k_1	Trimiterea bibliografică
Acetat de vinil	Dinitroduren	1,25	[354]
	Nitrobenzen	19	
	4-nitrotoluen	20	
	Tetrametilbenzochinonă	45	
	1,2 dinitrobenzen	96	
	1,3 dinitrobenzen	105	
	1,4 dinitrobenzen	267	
	1,3,5 trinitrobenzen	890	
Metacrilat de metil	1,4 ciclohexadiendionă	5,5	[361]
	Cloranil	0,26	
	1,3,5 trinitrobenzen	0,05	
	1,3 dinitrobenzen	0,0048	
	4-nitrotoluen	mic, nemăsurabil	
	Difenilamină	mic, nemăsurabil	
Stiren	Cloranil	950	[370, 409]
	1,4 ciclohexadiendionă	566	
	2 metilbenzochinonă	210	
	2,5 dimetilbenzochinonă	43	
	Trimetilbenzochinonă	26	
	Tetrametilbenzochinonă	0,67	

Scanned with OKEN Scanner

În afară de inhibitorii discutaţi atenţie specială, prin natura comportării sale, prezintă oxigenul. Acesta în funcţie de monomerul folosit şi de unele condiţii de lucru poate determina efecte diferite-catalitice sau de inhibare. Prezenţa sa, explică spre exemplu, perioada de inducţie observată în toate cazurile cînd polimerizarea decurge în aer [406], accelerarea importantă a polimerizării termice a stirenului [407], sau dimpotrivă reducerea sensibilă a vitezei de reacţie în cazul acetatului de vinil [408]. Rezultate asemănătoare s-au notat pentru fotopolimerizarea acestor monomeri [409].

Se consideră că radicalii carbonului reacţionează în genere foarte uşor cu oxigenul transformîndu-se în radicali peroxi, capabili să adiţioneze monomeri regenerînd un lanţ normal:

$$\wedge\!\wedge\!\wedge\!-M^{\bullet} + O_2 \longrightarrow \wedge\!\wedge\!\wedge\!\wedge\!-M-O-O^{\bullet} \qquad [383] \qquad [2-314]$$

$$\wedge\!\wedge\!\wedge\!\wedge\!-MOO^{\bullet} + M \longrightarrow \wedge\!\wedge\!\wedge\!\wedge\!\wedge\!-M-O-O-M^{\bullet} \qquad [384] \qquad [2-315]$$

Viteza acestor reacţii, depinde fără îndoială de natura monomerului şi valoarea temperaturii.

2.5.6.5. Reacţia de transfer de lanţ

Efectul diminuării masei moleculare în polimerizarea radicalică, provocat de existenţa solventului în mediul de reacţie este cunoscut de mulţi ani. În 1937 P. J. Flory a sugerat că acest fenomen poate fi explicat prin mecanisme radicalice, concretizate în reacţii de tipul [410]:

$$R-M_n^{\bullet} + S-X \rightarrow RM_nX + S^{\bullet} \qquad [2-316]$$

$$S^{\bullet} + M \rightarrow M^{\bullet} \qquad [2-317]$$

unde: M — monomerul vinilic; S—X — molecula de solvent, conţinînd gruparea X mobilă, putînd fi însuşită de către radical.

Se constată că *rezultatul reacţiei este un polimer inactiv şi un nou radical, a cărui reactivitate hotărăşte sensul reacţiilor ulterioare: dacă este încă suficient de activ, se iniţiază un nou lanţ prin adăugarea succesivă a moleculelor de monomer.* În cazul cînd viteza de adiţie a monomerului la *solvent-radicalul* format este suficient de rapidă nu se constată modificări sensibile în viteza globală de polimerizare. De obicei, *prezenţa agenţilor de transfer de lanţ determină reducerea vitezei de polimerizare; nu există pînă în prezent în literatura de specialitate un exemplu bine documentat, care să dovedească efectul contrar, de creştere a vitezei de polimerizare în prezenţa unui agent de transfer.*

În genere, mecanismul transferului de lanţ în polimerizarea radicalică este descris prin următoarele ecuaţii:

$$R-M_n^{\bullet} + A-B \rightarrow P_n + B^{\bullet} \qquad [2-318]$$

$$B^{\bullet} + M \rightarrow BM^{\bullet} \qquad [2-319]$$

A—B— agentul de transfer de lanț, A — un atom de halogen sau hidrogen; P_n— lanț macromolecular ce a suferit întreruperea; B· — radical, capabil în unele cazuri să reinițieze polimerizarea.

După observația menționată de P. J. Flory s-a constatat că transferul de lanț poate fi efectuat nu numai de solvent ci și de monomer, inițiator, polimer, sau un alt substrat în mediul de reacție.

Efectul transferului, asupra desfășurării ulterioare a polimerizării depinde de reactivitatea radicalului B·. Dacă acesta este stabil și nu va fi capabil de inițiere, AB va juca rolul unui întîrzietor. Cînd reinițierea este posibilă, dar decurge foarte lent, se produce o acumulare în radicali B·. În acest caz ei vor participa la reacții de întrerupere fie cu ei înșiși, fie cu macroradicalii în creștere. Asemenea procese sînt denumite *transfer degradativ* (distructiv). Un agent de transfer convențional este acela care reinițiază polimerizarea rapid, fără să producă o reducere a numărului de radicali activi în sistem.

Se consideră că viteza reacției de polimerizare în prezența agenților de transfer de lanț, tinde către o valoare maximă, care se atinge doar în absența lor. Este de presupus, că adiția primei unități structurale, sau a primelor două, se realizează rapid, după care viteza de reacție devine o funcție exclusivă a naturii radicalului monomer, cel provenit din agentul de transfer nemaiavînd însemnătate [153]. Intotdeauna însă, masa moleculară a polimerului produs în prezența agenților de transfer este mai mică, decît cea realizată în absența acestora.

Datele din literatură, cuprind relații bine determinate între gradul de polimerizare și transferul de lanț [411—412]. În 1943, trei grupe distincte de cercetători au izbutit să trateze cantitativ acest proces [413—415]. Astfel, F. R. Mayo [413] a studiat polimerizarea stirenului în prezența tetraclorurii de carbon. Corelînd datele sale cu ale altor cercetători, el a arătat că există o constantă de transfer de lanț, definită prin raportul vitezelor de transfer și propagare, care depinde de gradul de polimerizare, prin următoarea relație:

$$1/\overline{GP} = C_T[S]/[M] + 1/\overline{GP}_0 \qquad [2-320]$$

în care:

$\overline{GP}$ și $\overline{GP}_0$ — gradele de polimerizare în prezența și absența agentului de transfer de lanț; $[S]$ și $[M]$ respectiv concentrațiile agentului de transfer și monomerului; C_T — constanta de transfer.

În reprezentarea $1/\overline{GP}$ — $[S]/[M]$, panta dreptei reprezintă desigur constanta de transfer de lanț (k_{zt}) (Fig. 60). Spre a obține produse valoroase, în aceste condiții, trebuie ca reacția de polimerizare să se oprească la conversii mici, astfel ca raportul concentrațiilor solvent-monomer să rămînă practic

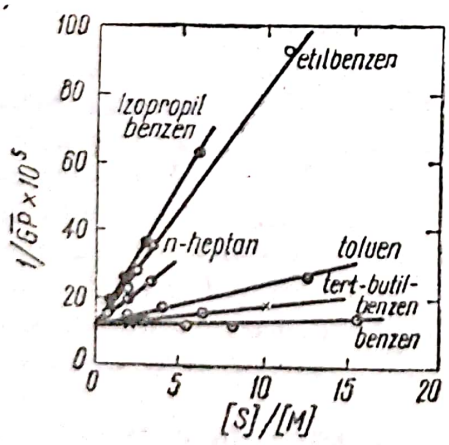


Fig. 60 Dependența gradului de polimerizare de transferul de lanț, $1/\overline{GP}$ în funcție [S]/[M], în cazul polimerizării termice a stirenului la 60°C [416]

neschimbat. Evident, pe măsură ce k_{2t} creşte, gradul de polimerizare scade.

Ecuaţia [2—320] este satisfăcătoare atunci cînd constanta de transfer se caracterizează prin valori mai mici decît 5; în cazul agenţilor de transfer mai activi o relaţie convenabilă este:

$$C_T = (\mathrm{d} \log [S])/[\mathrm{d} \log [M]) \qquad [2-321]$$

k_{2t} se obţine de această dată din vitezele relative ale dispariţiei agentului de transfer de lanţ şi monomerului [415].

Teoria proceselor de transfer de lanţ a fost extinsă de către T. Alfrey Jr. şi V. Hardy [417] la sistemele conţinînd mai mult decît un singur monomer. Din tabela 81 rezultă că monomerul poate îndeplini rol de agent de transfer în polimerizare.

Tabela 81

Constantele de transfer de lanţ pentru cîţiva monomeri [416]

Monomerul	$M \cdot 10^5$	Temperatura °C	Trimiterea bibliografică
Stiren	6,0	60	[328, 418]
Metacrilat de metil	0,7	60	[419]
Acetat de vinil	21	60	[420]

Datele din literatură atestă desfăşurarea transferului de lanţ pe mai multe căi, în funcţie de *natura agentului* care-l determină: *solvent, iniţiator, monomer, polimer.*

Transferul către solvent a fost deja amintit. Cel *către iniţiator* a fost observat, în cîteva cazuri de polimerizare iniţiată cu diariloxiperoxizi, hidroperoxizi, derivaţi cu sulf sau combinaţii azo. Acesta este o formă a *descompunerii induse a iniţiatorului,* care conduce la încorporarea fragmentului de iniţiator în polimer, în măsură mult mai mare decît în cazul simplei iniţieri. Pentru obţinerea simultană a valorilor reale ale *vitezei de iniţiere şi constantei de transfer către iniţiator,* J. C. Bevington, a aplicat *tehnica calculului cu trasori* [421]. Principial, aceasta implică măsurarea vitezei de legare a resturilor iniţiatorului la polimer, în funcţie de viteza totală a iniţierii care se modifică prin introducerea unui al doilea iniţiator marcat. Viteza reală de iniţiere rezultă din reprezentarea grafică a dependenţei vitezei de fixare a resturilor de iniţiator, de cea de polimerizare, fiind dată de tăietura dreptei astfel obţinute, cînd viteza de polimerizare e nulă. Constanta reacţiei de transfer către iniţiator rezultă din panta dreptei. Z. Laita [423] a folosit o metodă similară, utilizînd fotosensibilizatori, ceea ce necesită însă măsurători ale masei moleculare a polimerilor.

Transferul către iniţiatori a fost semnalat de numeroşi cercetători. Astfel W. Cooper, a dovedit creşterea constantei de transfer în cazul folosirii ca iniţiator a peroxizilor caracterizaţi prin substituenţi electronoacceptori în poziţia *para* [422]. În cazul utilizării peroxizilor ca iniţiatori, transferul

se explică prin scindarea radicalilor peroxi, iar în cel al hidroperoxizilor prin eliberarea atomului de *hidrogen labil*. Alți inițiatori cercetați sînt azopropanul [423], diazoaminobenzen [424], disulfuri de tetraalchiltiuran [425], la care transferul este însoțit de *efecte de întîrziere*.

Posibilitatea *transferului către monomer și polimer* este prezentă practic în toate sistemele de polimerizare. În timp ce primul tip este un caz normal de transfer, cel de al doilea, bazat de obicei pe smulgerea unui atom de hidrogen de pe un lanț macromolecular, imprimă particularități structurale compusului final. *Centrul activ*, formîndu-se undeva de-a lungul *catenei polimere* (în punctul din care a fost extras hidrogenul), în condițiile reinițierii nu mai furnizează structuri liniare ci ramificate.

Transferul către monomer, trebuie luat în considerare la toate gradele de conversie și se realizează de obicei prin ruperea unui atom de hidrogen din monomer provocată de macroradicalul în creștere.

În unele cazuri, spre exemplu al acetatului de alil [426] și izopropenil [427] cînd transferul către macroradical este stabilizat prin rezonanță, efectul acestei reacții este de întîrziere. În cazul monomerilor — metilsubstituiți, transferul se produce probabil pe seama unui atom de hidrogen din grupa metil, obținîndu-se un radical mai stabil.

Importanța reacției de transfer către polimer crește odată cu creșterea *gradului de conversie*, deci pe măsură ce concentrația în polimer este mai mare în mediul de reacție.

Un exemplu tipic de transfer către polimer este cel ce apare în timpul polimerizării acetatului de vinil. El se realizează în acest caz prin intermediul grupelor acetil. Se obțin astfel, lanțuri lungi, ramificate, fixate la polimer prin *legături esterice*, care pot fi îndepărtate numai prin hidroliză. Prezența lanțurilor scurte, ramificate, în polimeri ca polietenă [428], poli(acetat de vinil) [429], se explică prin transfer de lanț intramolecular. Acesta nu este condiționat de prezența *polimerului inactiv* ("mort") și se poate manifesta la toate gradele de conversie. Viteza procesului depinde de reactivitatea grupelor finale [430] sau a grupelor active din lanț [431]. Estimarea constantelor de transfer către polimer se realizează prin folosirea modelelor [432] sau prin tehnici avînd la bază izotopi marcați [433, 444].

În genere se pare că valorile constantelor de transfer către polimer și monomer sînt apropiate.

Transferul de lanț, în polimerizarea radicalică, este influiențat de o serie de factori ca: *temperatura, presiunea, concentrația reactanților*. Se pare totuși, că valoarea constantei de transfer (C_T), reprezentînd raportul vitezelor de transfer de lanț (k_{2t}) și de propagare (k_2) este puțin afectată de temperatură, căci vitezele ambelor reacții ce o condiționează cresc pe măsura creșterii temperaturii. În cazul unor agenți de transfer de lanț, puțin eficienți, *temperatura* poate avea totuși un rol important. Aceasta rezultă din faptul că variația constantei vitezei de propagare cu temperatura este mai lentă decît cea a constantei vitezei de transfer. Dimpotrivă în prezența agenților foarte activi, de natura mercaptanilor, variația vitezei de transfer cu temperatura este extrem de lentă, comparativ cu cea a vitezei de propagare, pentru cei mai mulți dintre monomeri. În consecință, în

Scanned with OKEN Scanner

acest caz, constanta vitezei de transfer scade puternic pe măsura creşterii temperaturii.

Un alt factor important, ce influenţează reacţia de transfer de lanţ, este *raportul monomer/solvent*. C. Walling şi J. Pellon [430] au găsit totuşi în studiile lor, asupra polimerizării stirenului în prezenţa tetraclorurii de carbon, privind activitatea presiunii asupra monomerilor lichizi şi telomerilor, că nu există un efect important al acestui factor asupra transferului de lanţ.

În cazul olefinelor gazoase, a etilenei spre exemplu, se observă că lungimea medie a lanţurilor, în prezenţa *telomerilor*, creşte pe măsura ridicării corespunzătoare a presiunii. Acest efect trebuie considerat însă în principal drept consecinţa măririi concentraţiei monomerului şi mai puţin a presiunii ca atare.

Ca şi în cazul monomerilor, elementele care influenţează capacitatea unui agent de transfer de lanţ, de a reacţiona cu un macroradical, sînt *efectul de conjugare* (rezonanţă), *polaritatea* şi *factorii sterici*.

Stabilitatea unui radical telomer va fi crescută prin rezonanţă, efectele polarităţii fiind de asemenea importante. În general, vorbind, agenţii de transfer de lanţ cu reactivitatea cea mai mare sînt cei ce prezintă structuri conjugate. În acest caz, electronul neîmperecheat al macroradicalilor în creştere intră în conjugare cu dublele legături ale agentului de transfer. Acest fenomen, poate fi ilustrat de următoarea serie, alcătuită în ordinea stabilităţii radicalilor faţă de procesul de smulgere a atomului de hidrogen:

$$C_6H_5\dot{C}H_2 < (C_6H_5)_2\dot{C} < (C_6H_5)_3\dot{C} < C_6H_5.C_6H_4\dot{C}(C_6H_5)_2 \qquad [2-322]$$

În cazul radicalilor alchilici, ordinea este:

$$R_3\dot{C} < R_2\dot{C}H < R\dot{C}H_2 \qquad [2-323]$$

Spre a stabili o ordine a reactivităţii caracterizînd diverşi radicali, s-au luat în considerare diferite efecte, plecînd de la reacţia globală de schimb specific:

$$R^{\bullet} + XY \rightarrow RX + Y^{\bullet} \qquad [2-324]$$

se obţine următorul rezultat:

$$\dot{H} > \dot{C}H_3 > \dot{C}_6H_5 > \dot{R}CH_2 > R_2\dot{C}H > \dot{C}Cl_3 > R_3\dot{C} > \dot{C}Br_3 > R\dot{C}HCOR > R\dot{C}HCN >$$
$$> R\dot{C}HCOOR > CH_2{=}CH\dot{C}H_2 > C_6H_5\dot{C}H_2 > (C_6H_5)_2\dot{C}H\ \dot{C}l > \dot{B}r > \qquad [2-325]$$
$$> (C_6H_5)_3\dot{C} > \dot{I}$$

Desigur radicalul cel mai stabil manifestă reactivitatea cea mai redusă în iniţierea unui nou lanţ.

O clasă de agenţi de transfer, ce merită o tratare aparte este cea a derivaţilor de tip alilic.

Reacţia de creştere, care la majoritatea monomerilor conduce în mod normal la produse cu mase moleculare mari, efectuată în prezenţa derivaţilor alilici, se produce cu transfer de lanţ, constînd în îndepărtarea unui

hidrogen dintr-o grupă $-CH_2-$. Radicalul alilic format este deosebit de stabil, determinînd practic întreruperea lanțului. N. G. Gaylord [431] a cercetat ordinea reactivității diferiților monomeri alilici, determinînd fracția efectivă furnizată de transferul de lanț.

Într-un alt studiu F. M. Lewis și F. R. Mayo [432] au arătat că reacția de polimerizare a monomerilor alilici în prezența $CHCl_3$ și CCl_4 produce compuși macromoleculari conținînd una pînă la maxim 3 unități structurale.

În tabela 82, alcătuită în baza datelor lui M. S. Karasch și colab. [433], se compară reactivitatea diferiților compuși vinilici față de radicalii triclormetil, rezultați prin descompunerea bromtriclormetanului. Tabelele 83 și 84, cuprind constantele de transfer pentru diferiți compuși în raport cu macroradicalii stirenului și metacrilatului de metil [434]. În sfîrșit, tabela 85 prezintă o comparație a constantelor de transfer de lanț, caracteristice polimerizării radicalice a diferiților monomeri în prezența unor agenți de transfer selectați.

Tabela 82

Reactivitatea relativă a cîtorva monomeri stabilită în raport cu radicalii triclormetil [156]

Olefine	Reactivitatea relativă*)
Stiren	100
Butadienă	18
Ciclopentadienă	4,5
Ciclohexadienă	4,0
Inden	3,0
Clorură de metalil	1,6
β-metilstiren	1,1
1-octenă	1,0
Ciclopentenă	0,8
Acetat de vinil	0,8
Alilbenzen	0,7
Clorură de alil	0,5
Ciclohexenă	0,2

* Drept etalon s-a considerat 1-octena

Tabela 83

Constantele de transfer de lanț în raport cu macroradicalii polistirenului [156]

Molecula	Temperatura °C	c × 10
1	2	3
Clorură de *n*-butil	60	0,04
Clorură de *i*-butil	60	1,4
Clorură de *sec*-butil	60	1,2*
Bromură de *n*-butil	60	0,06
Iodură de *n*-butil	60	1,85
Clorură de *n*-amil	60	0,44
Clorură de metalil	60	24,0
Diclorură de metilen	60	0,15
Diclorură de metilen	80	9,5
Diclorură de metilen	100	11,8
Diiodură de metilen	60**	710
Dibromură de metilen	60**	110
Diclorură de etilen	80	9,8
Bis(cloretil)formal	80	6
1,4 diclorbutenă-2	80	51
Dibromstiren	60**	1950
Dibromură de stilben	60**	3020
Clorbenzen	80	1,5
o-diclorbenzen	80	3,4
Dibromură de p-xilen	40**	150
Clorură de benzil	60	1,56
Clorură de benzal	60	50
Triclorbenzen	60	57,5
Eter metilbenzilic	68	6
Eter *p*-clor benziletilic	68	4
Eter *p*-brom benzilmetilic	18	6
Eter *p*-cianobenzilmetilic	68	20
Cloroform	60	0,5
Tetraclorură de carbon	60	92
Tetraclorură de carbon	100	185
Tetrabromură de carbon	60	13600
Acid cloracetic	68	200
Acid bromacetic	68	300
Acid iodacetic	68	8000
Acid tricloracetic	60	66
Clorură de cloracetil	60*	3300
Bromură de acetil	60*	8600*
Clormetilacetat	60	0,3
Dicloretilacetat	60	1,3
Tricloretilacetat	60	65
Diclordietilmalonat	60	30
Bromdietilmalonat	60	700
Dibromdietilmalonat	60	12000
Dietilmalonat	60	0,47
Acid propionic	60	0,05
Acid fenilacetic	60	6,0

* Valori nesigure

** Polimerizare termică, restul inițiați cu peroxid de benzoil

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 83 (continuare)

1	2	3
Anhidridă acetică	60	0,7
Aldehidă butirică	60	5,7
Acetonă	80	4,1
Metiletilcetonă	80	5,0
Ciclohexanonă	60	40
Benzoină	80	7,9
Dibenzoilmetan	60	7
Alcool izopropilic	100	1,7
Alcool butilic	10	0,06
Alcool terțiar butilic	100	0,55
Alcool alilic	10	45
Alcool propargilic	10	7,0
Hidrochinonă	10	3,6
Acetoximă	10	2,2
Acetonitril	10	0,44
2-metil propionitril	100	2,7
n-butilamină	60	0,5
Anilină	60	2,0
Piperidină	60	1,0
Piridină	60	0,6
1,4 dioxan	60	0*
Benzen	60**	0,018
Toluen	60**	0,125
Etilbenzen	60**	0,67
Izopropilbenzen	60**	0,82
Terțiar-butilbenzen	60**	0,06
Difenil metan	60**	2,53

Tabela 84

Constantele de transfer de lanț în raport cu macroradicalii metacrilatului de metil [153]

Molecula	Temperatura °C	$c \times 10^4$
Clorură de *n*-butil	80	1,2
Clorură de benzoil	60	4,2
Clorbenzen	80	0,2
Clorură de metilen	80	0,22
Clorură de etilen	80	0,76
Clorură de propilen	80	0,68
Cloroform	80	1,4
1, 1, 1 tricloretan	80	0,6
Tetracloretan simetric	80	0,2
Tetraclorură de carbon	60	27000
Tetrabromură de carbon	80	0,24
Acid acetic	80	0,24
Acetat de etil	80	0,9
Acid izobutiric	80	0,23
Acetonă	80	0,23
Metil etil cetonă	80	0,27

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 84 (continuare)

Molecula	Temperatura °C	c × 10⁴
Metilizobutilcetonă	80	0,7
Alcool izopropilic	80	1,8
Alcool normal butilic	80	1,9
Alcool izobutilic	80	0,25
Alcool butilic secundar	80	0,25
Alcool butilic terţiar	80	0,85
Dioxan	80	0,10
Benzen	80	0,22
Toluen	80	0,075
Etilbenzen	80	0,53
Izopropilbenzen	80	1,35
Terţiarbutilbenzen	80	1,9
Ciclohexan	80	0,1
Metilciclohexan	80	0,2
Izopropilmercaptan	60	3800
n-butilmercaptan	60	6600
n-amilmercaptan	100	8000
Tiofenol	60	27000
2-Hidroxietilmercaptan	60	1800
Carboximetilmercaptan	60	6300

Tabela 85

Compararea constantelor de transfer de lanţ ($c \times 10^4$) pentru monomeri vinilici şi cîţiva agenţi de transfer de lanţ selectaţi [156]

Agentul de transfer	Stiren	Metacrilat de metil [a]	Nitril acrilic [b]	Acetat de etil [c]	Acrilat de metil [d]	Acetat de vinil [e]
Ciclohexan	0,024[f]	0,010	206	0,61	1,2	6,6
Benzen	0,018[f]	0,075	2,5	0,27	0,45	3,0
Toluen	0,125[f]	0,525	5,8	1,84	2,7	21,0
Clorbenzen	1,5[g]	0,20	0,74	—	0,52	8,25
Acetonă	4,1[g]	0,225	1,13	0,27	1,1	112,5
Cloroform	0,5[f]	—	5,6	1,57	2,5	—
Tetraclorură de carbon	92	1,4	5,6	1,57	2,5	—
Dimetil-anilină[i]	53	4,30	1040	380[j]	—	—
Tetrabromură de carbon[l]	22000	2700	900	—	4100	390000
n-Butil-mercaptan[n]	220000	6700	—	—	16000	4800

a) la 80°C; b) 60°C; c) Toluen, cloroform şi tetraclorură de carbon la 70°C şi 60°C; d) la 80°C; e) 60°C; f) 60°C; g) 80°C; h) 60°C; i) 50°C; j) 50°C; valoarea pentru butil-acrilat; l) la 60°C; m) la 100°C, valoarea pentru metacrilonitril; n) la 60°C.

Scanned with OKEN Scanner

2.5.7. Cinetica polimerizării radicalice în sisteme omogene

2.5.7.1. Caracterizarea generală a cineticii polimerizării radicalice

Cinetica unei reacţii chimice reprezintă desigur unul dintre cele mai importante aspecte ale desfăşurării sale. În cazul proceselor de polimerizare aceasta capătă o semnificaţie deosebită, comparativ cu cea caracteristică reacţiilor obişnuite. Ea implică astfel, alături de stabilirea vitezei şi ordinului de reacţie, particularităţi specifice ca evaluarea maselor moleculare medii, a distribuţiei acestora, etc.

Înţelegerea esenţei proceselor de polimerizare radicalică a fost legată în principal de recunoaşterea caracterului înlănţuit al acestei reacţii. În anul 1930 A. Vernon şi H. Taylor au arătat [435] că randamentul cuantic al fotopolimerizării acetatului de vinil este de ordinul 10^3, dovedind caracterul radicalic al acestei reacţii. N. N. Semenov [436] în lucrarea sa *„Reacţii în lanţ"*, apărută în anul 1934 tratează polimerizarea ca model de reacţie înlănţuită.

Recunoaşterea mecanismului înlănţuit al polimerizării a impus imediat necesitatea studiului reacţiilor elementare ale acestui proces, cinetica devenind una dintre metodele principale ale cercetării mecanismului polimerizării.

În lucrările mai vechi, referitoare la cinetica polimerizării, autorii semnalau existenţa unor perioade de inducţie importante, constînd în faptul că în stadiul său iniţial reacţia se desfăşura extrem de lent, uneori neobservabil, dar cu viteză în continuă creştere. Valori constante ale vitezei de polimerizare sau nu se atingeau deloc, sau se obţineau doar la grade mari de transformare, (spre exemplu după consumarea a 10—20% din monomer).

Pînă la sfîrşitul anului 1930 perioada de inducţie era privită ca o particularitate caracteristică procesului de polimerizare, pusă fie pe seama vitezei mici de formare a *„centrilor activi"* sau a vitezei lor reduse de stabilizare. Această reprezentare echivalează cu presupunerea că în timpul polimerizării concentraţia staţionară a centrelor active sau nu se instaurează, sau se atinge abia după ce o parte importantă din monomer a polimerizat.

În laboratoarele lui G. Schulz şi S. S. Medvedev [437, 438] s-au efectuat experienţe care au permis presupunerea că polimerizarea decurge fără perioade de inducţie importante, doar în cîteva cazuri particulare. Metodica utilizată în aceste lucrări nu a permis însă urmărirea cineticii de reacţie chiar din *„momentul zero"*. Acest *„moment zero"* n-a putut fi cu precizie fixat, căci polimerizarea s-a iniţiat fie pur termic, fie cu iniţiatori termici (peroxid de benzoil), implicînd trecerea necontrolată a unui interval de timp din momentul introducerii vasului de reacţie în termostat pînă la începutul real al reacţiei. Final, problema s-a rezolvat prin utilizarea iniţierii fotochimice, uşor de controlat şi a metodei dila-

Scanned with OKEN Scanner

tometrice, extrem de sensibilă, care au permis urmărirea cu precizie absolută şi relativă avansată a vitezei de polimerizare din momentul iniţial al reacţiei [439]. S-a arătat astfel, că acetatul de vinil purificat, polimerizează fără o perioadă de inducţie importantă, viteza staţionară a procesului instaurîndu-se după maxim 1—3 minute, în domeniul gradelor mici de transformare. Totodată s-a arătat că perioadele de inducţie sînt determinate de existenţa în monomer a impurităţilor inhibitoare.

În unele cazuri, polimerizarea unui monomer insuficient purificat, se caracterizează prin perioade de inducţie îndelungate, în timpul cărora reacţia nu se observă. După epuizarea perioadei de inducţie reacţia atinge „brusc" viteza staţionară. Trecerea de la perioada de inducţie la viteza staţionară se realizează adesea rapid, ceea ce se traduce pe curba cinetică într-o inflexiune [440—441]. Curbe cinetice de acest tip pot fi explicate numai în baza teoriei cinetice [442, 443].

Oxigenul, în numeroase ocazii, acţionează ca agent eficace de inhibare a polimerizării. În alte cazuri el poate favoriza dimpotrivă iniţierea acestui proces, formînd cu monomerul, combinaţii peroxidice nestabile. În funcţie de monomer şi condiţiile polimerizării predomină una sau cealaltă dintre comportările menţionate. Din acest motiv, îndepărtarea atentă a oxigenului dizolvat în monomer, cît şi a celui aflat în vasul de reacţie, este o condiţie importantă pentru obţinerea unor date cinetice utile în discutarea mecanismului polimerizării şi determinarea constantelor reacţiilor elementare.

Pe măsura consumării monomerului viteza de polimerizare evident va scădea. Curbele cinetice, denumite de obicei „normale" se obţin prin polimerizarea monomerului într-un solvent inert, care dizolvă în acelaşi timp şi polimerul. Totuşi la polimerizarea în „masă" a multor monomeri, sau în soluţii concentrate, după atingerea unui anumit grad de transformare viteza de polimerizare începe să crească şi diminuiază doar la conversii foarte mari. Dacă în monomer se dizolvă cantităţi determinate de polimer, polimerizarea sa decurge chiar din primele momente cu viteze crescînde [443]. În figura 61 se observă modificarea formei curbelor de polimerizare a stirenului în soluţie, în funcţie de concentraţia monomerului [444]. Dacă polimerul format este insolubil în monomer sau în solventul iniţial, polimerizarea decurge chiar din primul moment cu viteză crescîndă. Totuşi şi în acest caz efectuarea polimerizării într-un mediu ce dizolvă polimerul elimină creşterea vitezei în stadiul iniţial al reacţiei, conducînd la curbe cinetice normale. Cauza care determină în anumite cazuri abaterea curbelor cinetice de la tipul normal este modificarea proprietăţilor mediului de reacţie datorită formării macromoleculelor [445—448]. Cînd polimerizarea decurge în mediu extrem de vîscos, di-

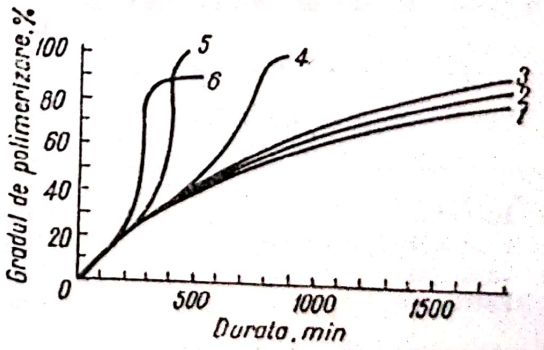


Fig. 61 Curbele cinetice ale polimerizării stirenului în soluţii benzenice: variaţia gradului de polimerizare cu durata la diferite concentraţii [445]:
1 — 10% stiren; *2* — 20% stiren; *3* — 40% stiren; *4* — 60% stiren; *5* — 80% stiren; *6* — 100% stiren [70]

fuzia radicalilor polimeri se limitează sau chiar se întrerupe, ceea ce reduce întîlnirea capetelor active ale macroradicalilor; se produce deci scăderea vitezei de întrerupere a lanţurilor reactive şi accelerarea reacţiei de creştere.

Stadiul iniţial al polimerizării (la conversii mici) este mai comod pentru cercetări cinetice ale mecanismului polimerizării şi pentru determinarea constantelor reacţiilor elementare. În aceste condiţii, produsele reacţiei — macromoleculele — nu influenţează desfăşurarea reacţiei şi polimerizarea poate fi tratată conform legilor cineticii compuşilor micromoleculari.

Privind comparativ polimerizarea radicalică cu alte metode de sinteză a compuşilor macromoleculari, rezultă o serie de asemănări, precum şi cîteva particularităţi cinetice distinctive [449].

Toate procesele de polimerizare constau dintr-un număr de reacţii elementare ce contribuie la „cinetica totală". Etapa care constituie în esenţă polimerizarea este cea de creştere, realizînd reunirea unui număr însemnat de unităţi structurale într-o catenă de dimensiuni mari.

De multe ori, reacţia de iniţiere se produce ca fază distinctă datorită acţiunii catalizatorului sau iniţiatorului, alteori însă această etapă nu diferă de actele ulterioare ale propagării prin mărimea moleculelor formate.

Majoritatea proceselor de polimerizare, prezintă o fază de întrerupere constînd în inactivarea continuă a macroradicalilor în creştere. Din punct de vedere cinetic, această reacţie trebuie însă distinsă cu grijă de altele simultan posibile şi mai ales de transferul de lanţ, care influenţează mărimea moleculelor individuale, fără să aibă în mod necesar un efect asupra vitezei de reacţie. În acest caz nu este vorba propriu-zis de un proces de întrerupere, ci de diminuarea concentraţiei în specii active, în timpul etapei de propagare.

Deşi reacţiile de transfer şi întrerupere sînt diferite din punct de vedere al vitezei, ele sînt echivalente ca grad de polimerizare, caracteristic macromoleculelor obţinute. Tabela 86, arată sintetic efectele produse de diferitele

Tabela 86

Influenţa diferitelor reacţii elementare ale polimerizării radicalice asupra vitezei şi gradului de polimerizare [449]

Tipul de reacţie	Influenţa reacţiei asupra:	
	vitezei globale	gradului de polimerizare
Iniţiere	Creşte	Scade
Propagare (creştere)	Creşte	Creşte
Transfer	Nu (sau scade)	Scade
Intrerupere	Scade	Scade

reacţii elementare asupra vitezei totale şi gradului de polimerizare mediu ($\overline{GP}$).

Privind comparativ polimerizarea în lanţ cu policondensarea, rezultă că în primul caz realizarea procesului depinde în principal de reacţia repe-

tată a unui termen activ (radical, ion sau complex), în timp ce policondensarea progresează prin repetarea unei reacţii simple (condensarea) între molecule a căror dimensiuni cresc gradat. În tabela 87 se prezintă diferenţele principale între cele două metode de sinteză a compuşilor macromoleculari.

Tabela 87

Particularităţile cinetice ale obţinerii compuşilor macromoleculari prin polimerizare în lanţ şi policondensare [449]

Policondensare	Polimerizare în lanţ
1. Produse cu mase moleculare mari se obţin doar la conversii mari	Produse cu mase moleculare mari se obţin chiar în primele momente ale reacţiei
2. Reacţiile de creştere a lanţului implică specii moleculare de toate dimensiunile	Fiecare reacţie de propagare implică o unitate de monomer
3. Concentraţia monomerului se diminuează rapid în etapele iniţiale ale reacţiei	Monomerul, ca specie moleculară rămîne în cantitatea cea mai mare pînă la sfîrşitul reacţiei
4. După primele stadii creşterea decurge aproape în întregime între moleculele polimerului	Moleculele polimerului, odată formate, nu mai reacţionează între ele.

O reacţie de polimerizare în lanţ se caracterizează prin repetarea de un număr mare de ori a unei faze a reacţiei, în care un promotor activ se regenerează continuu. În genere se consideră că reacţiile de formare şi dispariţie a promotorului se produc cu viteze comparabile ceea ce determină instaurarea unui echilibru, în urma căruia centrii activi rezultă cu o concentraţie constantă. Acest tip de sistem, se tratează matematic ca *„stare aproximativ staţionară"*. Criteriul esenţial pentru instaurarea stării staţionare constă în aceea ca viteza totală a modificării concentraţiei promotorului să fie mult mai mică, comparativ cu cea de formare şi dispariţie a sa [450].

Notînd prin X — promotorul, prin P — polimerul şi respectiv prin v_1, v_2 şi v_3 vitezele de iniţiere, creştere şi întrerupere, indicele n (la X sau P) indicînd numărul de unităţi structurale participante la formarea compuşilor intermediari sau finali, *criteriul staţionarităţii* se exprimă prin:

$$v_1 = v_3 \qquad [2-326]$$

şi

$$\frac{d[X]}{dt} \ll v_1 \text{ sau } v_3 \qquad [2-327]$$

unde:

$$[X] = \sum_n [X_n] \qquad [2-328]$$

reprezentînd concentraţia totală a promotorului.

Tabela 88

Reprezentarea mecanismului de reacție în polimerizarea în lanț [449]

Reacția elementară	Reprezentarea cinetică	Viteza de reacție
Inițiere	$\xrightarrow{} x_1$	v_1
Creștere	$x_n + \mathrm{M} \xrightarrow{k_2} x_{n+1}$	$v_2 = k_2[x]\ [\mathrm{M}]$
Întrerupere:		
de ordinul I	$x_n \xrightarrow{k_3} \mathrm{P}_n$	$v_3 = k_3[x]$
de ordinul II	$x_n + x_m \xrightarrow{k_{3_1}} \mathrm{P}_n + \mathrm{P}_m$ disproporționare	$v_{3_1} = k_{3_1}[x]^2$
	$x_n + x_m \xrightarrow{k_{3_2}} \mathrm{P}_{n+m}$ recombinare	$v_{3_2} = k_{3_2}[x]^2$

Mecanismul de reacție poate fi prezentat ca în tabela 88, în care reacțiile elementare au indicate și constantele specifice de viteză.

Reacția principală ce implică consumarea monomerului este propagarea, deci viteza globală, egală cu cea de dispariție a monomerului este dată de:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}]}{\mathrm{d}t} = v_2 = k_2[\mathrm{X}]\ [\mathrm{M}] \qquad [2-329]$$

Comportarea cinetică totală, pentru orice caz individual, depinde de forma expresiei care dă valoarea [X], derivînd din condiția de aplicare a stării staționare ($v_1 = v_3$). Dacă întreruperea decurge prin una din ultimele două posibilități, viteza de reacție nu este practic afectată căci amîndouă sînt de ordinul doi în raport cu concentrația promotorului. Rezultatele vor fi însă cu totul altele atunci cînd predomină primul mecanism (întreruperea de ordinul unu în raport cu concentrația promotorului). Soluția cea mai generală de calcul a vitezei globale de polimerizare, ar trebui să includă ambele posibilități, dar aceasta ar conduce la o complicare împovărătoare a ecuației pătratice. Separat ele pot fi exprimate prin:

Întreruperea de ordinul I:

$$v_1 = [\mathrm{X}]k_3 \qquad [2-330]$$

$$v_2 = \frac{k_2 v_1[\mathrm{M}]}{k_3} \qquad [2-331]$$

Întreruperea de ordinul II:

$$v_1 = k_3[\mathrm{X}]^2 \qquad [2-332]$$

$$v_2 = k_2\left(\frac{v_1}{k_3}\right)^{1/2}[\mathrm{M}] \qquad [2-333]$$

Scanned with OKEN Scanner

Forma cinetică este astfel redusă la determinarea vitezei de inițiere, mărime ce se poate deduce experimental.

În polimerizarea radicalică promotorii sînt centre reactive cu caracter radicalic, deci X = R.

2.5.7.2. Ecuațiile cinetice ale reacțiilor elementare

Studiul cinetic al reacțiilor de polimerizare, permite alegerea condițiilor optime în vederea obținerii produselor cu proprietăți dorite (spre exemplu un grad de polimerizare mediu — $\overline{GP}$, determinat). Determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor elementare, are ca scop stabilirea corelației dintre structura monomerilor și capacitatea lor de polimerizare.

Avînd în vedere sensibilitatea deosebită a reacțiilor în lanț față de impurități, măsurătorile cinetice se efectuează luînd deosebite precauții. Astfel se utilizează reactanți caracterizați prin puritate avansată, monomerii obținîndu-se în acest scop, uneori prin evaporarea unor probe parțial polimerizate. Pentru evitarea oxigenului atmosferic este necesară degazarea reactanților și vasului de reacție, polimerizarea conducîndu-se în atmosferă de gaz inert.

Studiul cinetic al polimerizărilor în lanț se face de obicei la conversii mici (pînă la grade de transformare de cca. 5%). În aceste condiții polimerul format nu influențează practic mersul reacției, presupunerile ce se admit pentru simplificarea schemei cinetice verificîndu-se satisfăcător.

Viteza de polimerizare se obține urmărind variația unor proprietăți ce pot fi corelate cu concentrația monomerului nereacționat, sau a polimerului format. Cele mai utilizate metode în acest scop sînt:

1) — metoda gravimetrică care constă în cîntărirea polimerului format la diferite intervale de timp și îndepărtarea celorlalte componente din proba de analizat;

2) — determinarea monomerului nereacționat;

3) — stabilirea variației densității sistemului de reacție, sau a contracției de volum prin metoda dilatometrică;

4) — urmărirea variației indicelui de refracție în timpul polimerizării;

5) — determinarea calorimetrică a căldurii de reacție degajate;

6) — stabilirea viscozimetrică a concentrației polimerului; metoda se bazează pe faptul că în cazul polimerizărilor radicalice, gradul mediu de polimerizare $\overline{GP}$, care alături de concentrația polimerului influențează sensibil viscozitatea mediului, nu depinde de conversie.

În anumite cazuri concrete pot fi găsite diferite metode bazate pe urmărirea unor caracteristici fizice ce variază monoton cu conversia, ca: *activitatea optică, polarizarea magnetică, presiunea amestecului inițial* (dacă monomerul se află în stare gazoasă în condițiile reacției), etc.

Pentru aceasta se trasează diagrama experimentală grad de transformare (conversie) — timp și prin derivarea ei grafică se obține variația vitezei globale de transformare în funcție de durată (fig. 62).

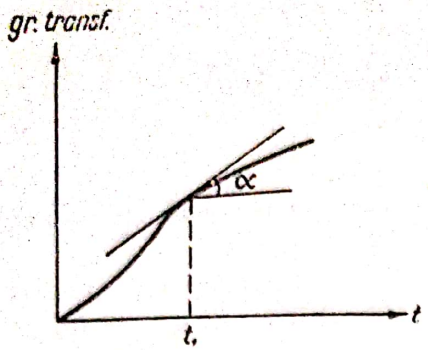


Fig. 62 Determinarea vitezei momentane din diagrama de conversie: $v_{t_1} = -\left(\frac{dM}{dt}\right)_{t_1} = (\text{tg}\,\alpha)_{t_1}$ [451]

Pentru stabilirea unor scheme cinetice cît mai simple, se fac unele presupuneri ce se verifică mulţumitor la conversii mici.

Astfel dacă lungimea lanţului cinetic este mare, viteza totală de consum a monomerului — dM/dt, poate fi egalată cu viteza de consum a acestuia în etapa de creştere avem:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_n k_{2_n}[M]\,[R_n^{\cdot}] \qquad [2-334]$$

sau dacă constantele vitezelor de creştere şi întrerupere sînt independente de lungimea lanţului şi conversie:

$$k_{2_1} = k_{2_2} = k_{2_n} = k_2 \qquad [2-335]$$

şi în mod similar pentru valorile individuale ale celor două tipuri de întrerupere k_{3_1} şi k_{3_2}.

Această presupunere este verosimilă căci reactivitatea unui radical este determinată de structura moleculei la care se află dispus electronul liber, or în procesele de polimerizare homolitică macroradicalii în creştere au aceeaşi structură, diferind doar prin lungimea lanţului.

Dacă însă în timpul desfăşurării polimerizării radicalice se instaurează o stare staţionară, viteza de modificare a concentraţiei radicalilor intermediari fiind neglijabilă, poate fi anulată. Această condiţie, implicînd identitatea vitezelor de formare şi dispariţie a radicalilor nu se respectă însă întotdeauna cu rigurozitate. Starea staţionară se atinge de fapt la o durată infinită de polimerizare, în acest caz însă concentraţia reactanţilor scade foarte mult, iar concentraţia în radicali liberi nu mai rămîne constantă. Aproximarea stării staţionare este valabilă numai pentru durate la care asemenea modificări sînt neglijabile.

Întreruperea, implicînd radicali primari, poate fi omisă, căci concentraţia lor este infimă comparativ cu concentraţia totală a radicalilor liberi, în condiţiile unui lanţ cinetic lung.

Astfel schema cinetică a polimerizării radicalice poate fi exprimată prin:

Iniţierea:

1) — realizată cu ajutorul unei substanţe I_2, adăugată în mediul de reacţie, care furnizează radicali prin descompunere termică:

$$I_2 \xrightarrow{k_0} 2I^{\cdot}\,;\ k_0 \text{ — constanta vitezei de descompunere a substanţei } I_2 \qquad [2-336]$$

$$I^{\cdot} + M \xrightarrow{k_1} R_1^{\cdot} \qquad [2-337]$$

Viteza reacţiei [2—336], luînd în considerare că descompunerea unei molecule de iniţiator furnizează doi radicali este:

$$v_0 = 2k_0[I_2] \qquad [2-338]$$

iar

$$v_1 = k_1[I^\bullet]\,[M] \qquad [2-339]$$

Raportul celor două viteze, reprezentînd fracţiunea radicalilor ce participă la iniţiere se notează cu f şi se denumeşte eficacitatea iniţierii:

$$f = \frac{v_1}{v_0} \qquad [2-340]$$

Viteza reacţiei de iniţiere se poate exprima deci prin:

$$v_1 = k_1[I_2] \text{ în care } k_1 = 2fk_0 \qquad [2-341]$$

Aceasta înseamnă că eficacitatea iniţierii (f) nu variază în cursul reacţiei. Monomerul fiind în mare exces faţă de radicali concentraţia sa nu va influenţa viteza iniţierii. Pe de altă parte raportul $[I^\bullet]/[I_2]$ rămîne constant.

În unele cazuri speciale (concentraţie mică în monomer, iniţiere însoţită de procese secundare) viteza iniţierii variază şi cu concentraţia monomerului, expresia generală fiind:

$$v_1 = k_1[I_2]\,[M]^\alpha \text{ în care } \alpha \geqslant 0 \qquad [2-342]$$

v_0 fiind viteza de ordinul I pentru descompunerea iniţiatorului,

$$v_2 = k_2\left(\frac{2k_0[I_2]}{k_3}\right)^{1/2}[M] \qquad [2-343]$$

Acesta este tipul cel mai frecvent de polimerizare radicalică.

2) — realizată prin activarea fotochimică a dublei legături a monomerului, provocată de o rază de lumină incidentă a cărei intensitate este I. Considerînd că aceasta este absorbită parţial, viteza de iniţiere se poate exprima prin:

$$v_1 = kI\,[M] \qquad [2-344]$$

iar

$$v_2 = k_2\left(\frac{kI}{k_3}\right)^{1/2}[M]^{3/2} \qquad [2-345]$$

3) — realizată prin activarea termică a monomerului:

$$v_1 = k_1[M]^2 \qquad [2-346]$$

$$v_2 = k_2\left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2}[M]^2 \qquad [2-347]$$

reacţia fiind în acest caz de ordinul II.

Din exemplele prezentate, rezultă clar, că ordinul de reacţie raportat la monomer este determinat de tipul procesului de iniţiere folosit.

Scanned with OKEN Scanner

Următoarea etapă:
Creșterea, exprimată într-o formă generală:

$$\dot{R}_1 + M \xrightarrow{k_{2_1}} \dot{R}_2 \qquad [2-348]$$

$$\dot{R}_2 + M \xrightarrow{k_{2_2}} \dot{R}_3$$

$$\dot{R}_n + M \xrightarrow{k_{2n}} \dot{R}_{(n+1)}$$

și

Întreruperea:

$$\dot{R}_m + \dot{R}_n \xrightarrow[\text{disproporționare}]{k_{3_1}} P_m + P_n \qquad [2-349]$$

$$R\dot{m} + R\dot{n} \xrightarrow[\text{recombinare}]{k_{3_2}} P_{m+n}$$

În toate exemplele discutate se presupune că întreruperea este de ordinul II. Întreruperea de ordinul I apare în sistemele radicalice fie ca rezultat al reacției de transfer, cînd se formează un radical caracterizat printr-o durată de existență excepțional de mare și o tendință redusă de a reiniția polimerizarea, fie ca o consecință a reacției de transfer electronic cu un ion metalic de tranziție.

Primul tip reprezintă *„transferul distructiv al lanțului"*, deja discutat, cel mai bine reprezentat prin reacția de formare a radicalilor de tip alilic.

$$X\cdot + CH_2{=}CH{-}CH_2R \rightarrow XH + -\left[\begin{array}{c} \rightarrow CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR \\ \uparrow\downarrow \\ \rightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CHR \end{array}\right. \qquad [2-350]$$

Cel de al doilea este de fapt o *reacție bimoleculară*, întrucît ionul metalic are un electron neîmperecheat pe nivelul *d* sau *f*, fiind el însuși un radical [452, 453]:

$$\dot{X} + FeCl_3 \rightarrow XCl + FeCl_2 \qquad [2-351]$$

Aplicînd simplificările propuse, reacțiilor elementare din schema cinetică [2—336], [2—337], [2—348] și [2—349], rezultă:

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = v_1 - k_1[I^\bullet]\,[M] = 0$$

$$\frac{d[R_1^\bullet]}{dt} = k_1[I^\bullet][M] - k_2[R_1^\bullet][M] - (k_{3_1} + k_{3_2})[R_1^\bullet]$$

$$\Sigma[R_n] = 0$$

$$\frac{d[R_n^\bullet]}{dt} = k_2[R_{n-1}^\bullet]\,[M] - k_2[R_n^\bullet][M] - (k_{3_1} + k_{3_2})$$

$$[R_n^\bullet]\,\Sigma_n\,[R_n^\bullet] = 0$$

Însumarea acestor ecuații dă:

$$v_i = (k_{3_1} + k_{3_2})[R^\cdot]^2 + k_2[R_n^\cdot][M] \qquad [2-352]$$

în care $[R^\cdot] = \sum_n [R_n^\cdot]$, iar viteza de întrerupere $\left(-\frac{d[R^\cdot]}{dt}\right)$ egală cu $k_3[R^\cdot]^2$ și nu cu $2k_3[R^\cdot]^2$, cum este în realitate. Termenul al doilea din partea dreaptă a ecuației [2—352] se poate neglija în condițiile existenței unui lanț lung, căci atunci cînd n crește, $[R_n^\cdot]$ scade datorită întreruperii ce se manifestă pe toate stadiile de creștere. Pentru o valoare mare a lui n $[R_n^\cdot]$ va fi neglijabil. Înlocuind valoarea lui $[R^\cdot]$ din ecuația [2—352] în [2—334], viteza polimerizării rezultă:

$$-\frac{dM}{dt} = k_2[M]\left(\frac{v_i}{k_{3_1} + k_{3_2}}\right)^{1/2} \qquad [2-353]$$

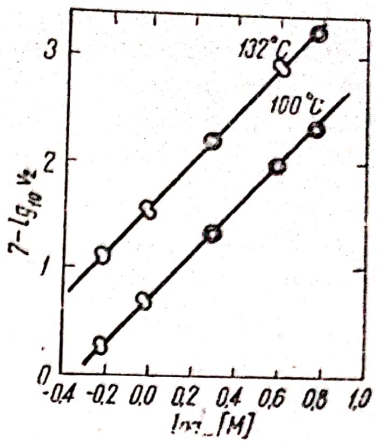


Fig. 63 Dependența vitezei de creștere de concentrația în monomer, în cazul polimerizării în soluție a stirenului. v_i în mol · l^{-1} · s^{-1}; [M] în mol · l^{-1} [153]

Variația vitezei de reacție în funcție de concentrația monomerului rezultă din figura 63.

Lungimea lanțului cinetic ν, definit ca numărul mediu al moleculelor de monomer reacționate în urma unui act de inițiere, se poate calcula în baza următoarelor considerații: în unitatea de timp și volum apar N_i și reacționează N molecule de monomer. Prin definiție:

$$\nu = \frac{N}{Ni} = \frac{v}{v_i} \text{ sau } \nu = -\frac{d[M]}{dt} \cdot \frac{1}{v_i} \qquad [2-354]$$

S-a admis însă că $v = v_2$ iar $v_i = v_3$, deci prin calcule se ajunge:

$$\nu = \frac{k_2[M][R^\cdot]}{k_3[R^\cdot]^2} = \frac{k_2[M]}{k_3[R^\cdot]} \qquad [2-355]$$

Înlocuind valoarea lui $[R^\cdot]$ din ecuația [2—352], se obține valoarea lanțului cinetic (ν) în funcție de viteza globală:

$$\nu = -\frac{dM}{dt} \cdot \frac{1}{Ri} = k_2[M]\{v_i(k_{3_1} + k_{3_2})\}^{1/2} \qquad [2-356]$$

Lungimea lanțului molecular, definită prin gradul mediu de polimerizare $\overline{(GP)}$ exprimă în medie numărul moleculelor de monomer reacționate, pentru a forma o macromoleculă (numărul mediu de meri dintr-o macromoleculă) și poate fi redat ca raportul vitezelor de formare și întrerupere, monomerul fiind separat de polimerul format, iar concentrația ambilor reactanți exprimată în unități molare:

$$\overline{GP} = -\frac{d[M]}{d[P]} = \frac{v_2}{v_3} \qquad [2-357]$$

În cazul proceselor de polimerizare radicalică, caracterizate prin reacții de întrerupere de ordinul II trebuie să se aibă întotdeauna în vedere faptul că disproporționarea furnizează două molecule de polimer, iar recombinarea una singură. Definind cele două procese prin ecuațiile:

$$-\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_{3_1}[R^\bullet]^2 \text{ (disproporționare)} \qquad [2-358]$$

și

$$-\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_{3_2}[R^\bullet]^2 \text{ (recombinare)} \qquad [2-359]$$

$$\overline{GP} = \frac{k_2[R^\bullet][M]}{k_{3_1}[R^\bullet]^2 + 1/2k_{3_2}[R]^2} = \frac{k_2[M]}{(k_{3_1} + k_{3_2}/2)[R^\bullet]} \qquad [2-360]$$

Întrucît $v_1 = v_3 = (k_{3_1} + k_{3_2})[R^\bullet]^2$, se poate scrie:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M](k_{3_1} + k_{3_2})^{1/2}}{v_1^{1/2}(k_{3_1} + k_{3_2}/2)} \qquad [2-361]$$

În cazul exclusiv al disproporționării:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]}{(v_1 k_{3_1})^{1/2}} \qquad [2-362]$$

și al recombinării:

$$\overline{GP} = \frac{2k_2[M]}{(v_1 \cdot k_{3_2})^{1/2}} \qquad [2-363]$$

Aceste ecuații nu sînt întotdeauna suficiente, întrucît și reacția de transfer de lanț furnizează macromolecule inactive; din această cauză trebuie luată în considerare și această posibilitate, care va fi tratată în cadrul prezentării cineticii acestei reacții. Corelația dintre gradul de polimerizare și viteza procesului, rezultă din figura 64.

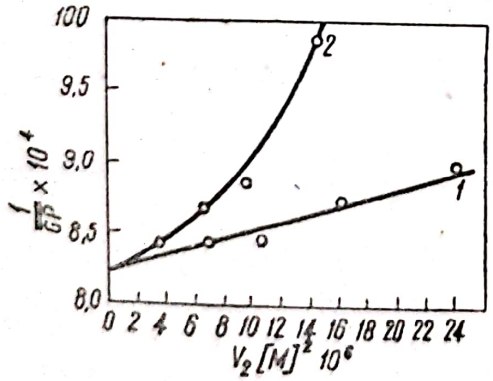


Fig. 64 Dependența gradului mediu de polimerizare de viteza de reacție, în cazul acetatului de vinil, utilizînd doi inițiatori:
1 — azobisizobutironitril; *2* — peroxid de benzoil [454]

Viața medie τ, a unui lanț cinetic, va fi în acest caz dată de:

$$\tau = \frac{[R^\bullet]}{v_1} = \{v_1(k_{3_1} + k_{3_2})\}^{1/2} \qquad [2-364]$$

Parametrii definiți prin ecuațiile [2—353], [2—356], [2—361] și [2—364] se pot determina în mod normal pe cale experimentală. Un alt important

parametru poate fi calculat din produsul vitezelor şi gradelor de polimerizare, cînd se obţine:

$$\left(-\frac{dM}{dt}\cdot\frac{\overline{GP}}{[M]^2}\right)^{1/2}=\frac{k_2}{(k_{3_1}+k_{3_2}/2)^{1/2}}\text{ sau }k_2/k_3^{1/2} \qquad [2-365]$$

Termenul din partea dreaptă a ecuaţiei [2—365] reprezintă o constantă caracteristică pentru polimerizarea radicalică a unui anumit monomer, la o temperatură dată.

2.5.7.3. Abateri de la cinetica staţionară

Pentru o tratare cinetică cît mai fidelă a procesului de polimerizare radicalică se impune o reexaminare atentă a condiţiilor simplificatoare, preliminar impuse.

1) În cazul formării polimerilor caracterizaţi prin catene scurte, consumarea monomerului în procesul de iniţiere poate reprezenta o fracţiune importantă a consumului total, ecuaţiile cinetice, impunînd modificări de forma:

$$-\frac{dM}{dt}=v_1+\frac{k_2[M]v_1^{1/2}}{(k_{3_2}+k_{3_1})^{1/2}} \qquad [2-366]$$

Relaţiile exprimînd ν şi $\overline{GP}$ sînt afectate similar, cea exprimînd durata medie de existenţă rămînînd neschimbată.

2) Presupunerea că constantele de viteză sînt independente de lungimea lanţului este discutabilă în anumite cazuri. G. G e e şi H. W. M e l v i l l e propun înlocuirea acestei condiţii, cu o nouă formulare, care arată că: deşi constantele vitezelor pot depinde de lungimea lanţului, raportul k_2/k_3 rămîne independent [455]. În acest caz forma ecuaţiilor cinetice nu se modifică, ele putînd fi extinse şi pentru sistemele în care se manifestă transferul către monomer [450]

3) Condiţia de staţionaritate, presupunînd constante atît [M] cît şi [R•] nu este aplicabilă la procesele decurgînd la durate mari în timpul cărora reactanţii sînt consumaţi. Variaţia în timp a valorii [M] se poate obţine prin integrarea ecuaţiei [2—353], iar a lungimii lanţului cinetic ν şi gradului mediu de polimerizare $\overline{GP}$ prin integrarea ecuaţiilor corespunzătoare. Astfel în cazul gradului de polimerizare, expresia devine:

$$\overline{GP}=-\frac{\int\left(\frac{d[M]}{dt}\right)dt}{\int[v_1(k_{3_1}+k_{3_2}/2)/(k_{3_1}+k_{3_2})]\,dt} \qquad [2-367]$$

A. V. T o b o l s k y [456] discută cinetica polimerizării radicalice pentru cazul consumării rapide a iniţiatorului, urmînd o reacţie de descompunere de ordinul I. În virtutea regulilor cinetice cunoscute, în absenţa reacţiei

de transfer de lanț și *„efectului de autoaccelerare"* un asemenea proces va fi caracterizat prin conversii limitate, fiind denumit de autor prin termenul de polimerizare „cap-coadă" (qv.) S-a constatat [457], o bună concordanță între teorie și datele experimentale cu excepția cazurilor în care se manifestă „efectul Trommsdorff". K. F. O' D r i s c o l l și c o l a b. [458], au extins cinetica polimerizărilor „cap-coadă" la procesele de polimerizare inițiate în sisteme redox de tip dimetilanilină — peroxid de benzoil, în care inițierea este o reacție de ordinul II. În acest caz conversia limită este dependentă de raportul concentrațiilor componentelor inițiatorului și poate fi îmbunătățită, atingînd 100% atunci cînd acest raport este unu.

Condițiile nestaționarității apar de asemenea cînd se produce o modificare bruscă a vitezei de inițiere, așa cum se întîmplă spre exemplu la începutul sau sfîrșitul *activării induse fotochimic sau prin iradiere,* decurgînd cu o viteză v_{i_2}. În absența radiației procesul se desfășoară cu o viteză a inițierii termice v_{i_1}, cauzată deci de efectul căldurii. Starea nestaționară se manifestă prin trecerea de la viteza de inițiere v_{i_1} la $(v_{i_1} + v_{i_2})$ și invers. În absența vitezei v_{i_2} există o stare staționară, caracterizată prin viteza v_{i_1}, cînd concentrația radicalilor $[R^\bullet]_0$ este dată de:

$$[R^\bullet]_0 = (v_{i_1}/k_3)^{1/2} \qquad [2-368]$$

cînd viteza inițierii crește prin v_{i_2}, la $t = 0$, în condiții nestaționare:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = v_{i_1} + v_{i_2} - k_3[R^\bullet]^2 \qquad [2-369]$$

la reinstaurarea regimului staționar:

$$[R^\bullet]_s = \left(\frac{v_{i_1} + v_{i_2}}{k_3}\right)^{1/2} \qquad [2-370]$$

Concentrația radicalilor în orice moment t se obține prin integrarea ecuației [2—369], cînd:

$$[R^\bullet] = \theta\left(\frac{v_{i_1}}{k_3}\right)^{1/2}\left\{\frac{(\theta+1)\,exp\,(2\theta\, v_{i_1}{}^{1/2}k_3{}^{1/2}t) - \theta + 1}{(\theta+1)\,exp\,(2\theta v_{i_1}{}^{1/2}k_3{}^{1/2}t) + \theta + 1}\right\}$$

unde $\theta = \left(\dfrac{v_{i_1} + v_{i_2}}{v_{i_1}}\right)^{1/2}$

Cînd v_{i_1} este zero, sau neglijabilă:

$$[R^\bullet] = \left(\frac{v_{i_2}}{k_3}\right) + tgh\,(v_{i_2}k_3)^{1/2}t$$

Variația raportului concentrației radicalilor $[R^\bullet]/[R^\bullet]_s$, în momentul t, se exprimă prin:

$$\frac{[R^\bullet]}{[R^\bullet]_s} = tgh(v_{i_2}k_3)^{1/2}\,t$$

Scanned with OKEN Scanner

Starea staţionară este efectiv realizată cînd acest raport tinde către unu, deci cînd $(v_{i_2} k_3)^{1/2} t \gg 1$.

O altă mărime interesantă este *preefectul* (ΔM_{pre}), definit ca *diferenţa dintre suma racţiilor ce se manifestă în timpul noii stări staţionare instaurate şi celei următoare*, cînd $t = 0$, exprimat prin:

$$\Delta M_{pre} = k_2 [M] \int_0^\infty ([R^\bullet]_s - [R^\bullet]_0)\, dt = \frac{k_2 [M]}{k_3} \ln \frac{2\theta}{\theta + 1}$$

dacă v_{i_1} este nulă sau neglijabilă:

$$\Delta M_{pre} = \frac{k_2 [M]}{k_3} \ln 2 \qquad [2-371]$$

Creşterea concentraţiei radicalilor în timpul preefectului se observă din figura 65.

O stare nestaţionară analogă apare şi ca un fost efect al îndepărtării radiaţiei iniţiatoare la $t = 0$, cînd viteza iniţierii se modifică de la $(v_{i_1} + v_{i_2})$ la v_{i_1}. Valoarea postefectului:

$$\Delta M_{post} = \frac{k_2}{k_3} [M] \ln \frac{\theta + 1}{2} \qquad [2-372]$$

o depăşeşte întotdeauna pe cea a preefectului fiind definită pentru $v_{i_1} = 0$, căci concentraţia radicalilor tinde către zero asimtotic. Scăderea concentraţiei în macroradicali, ca urmare a postefectului rezultă din figura 66.

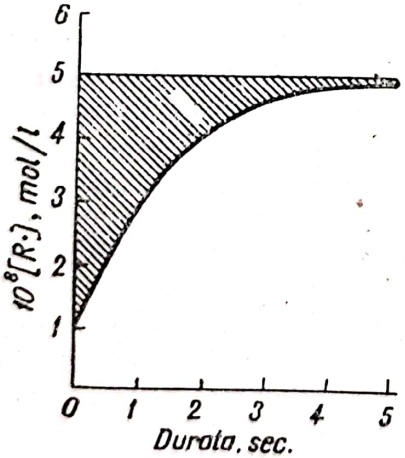


Fig. 65 Creşterea concentraţiei în radicali în timpul manifestării preefectului. Calculat pentru v_i în 10^{-9} mol·l^{-1}·s^{-1}, $k_2 = 10^7$ mol·l·s^{-1}, $\theta = 5$. Suprafaţa haşurată este proporţională cu valoarea maximă a preefectului [450]

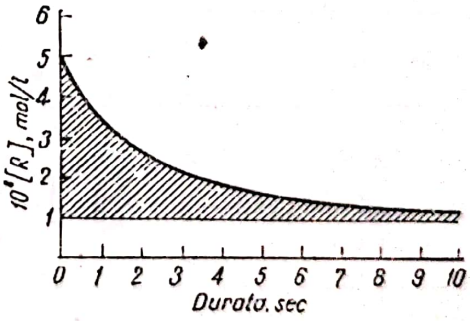


Fig. 66 Diminuarea concentraţiei în radicali în timpul postefectului. Constantele au aceleaşi valori ca în fig. 65. Suprafaţa haşurată este proporţională cu valoarea maximă a postefectului [450]

4) O altă simplificare făcută în tratarea cinetică iniţială a fost neglijarea întreruperii prin intermediul radicalilor primari.

Procesele practice de polimerizare, realizate experimental sau industrial se conduc în mod normal în condiţii izoterme. Polimerizarea fiind însă un proces exoterm, atunci cînd se conduce reacţia fără îndepărtarea simultantă a căldurii, se poate declanşa o explozie termică [436, 459], cînd dependenţa temperaturii interne de durată se exprimă prin:

$$\gamma VM(dTi/dt) = -ks(Ti - Te) + QV\,MM^*\ Ap\ exp\ Ep/RTi \quad [2-373]$$

unde: γ şi M-respectiv, căldura specifică şi concentraţia monomerului; Ap şi Ep — factorul de frecvenţă şi energia de activare pentru etapa iniţierii; V şi S volumul şi suprafaţa mediului de reacţie; Ti — temperatura internă; Te — temperatura exterioară; k—constanta de transfer termic; Q— căldura de polimerizare; M* —concentraţia macroradicalilor în creştere.

Condiţiile critice, declanşînd explozia sînt:

$$Ti_{cr\,t} - Te = RT_e^2/Ep \quad [2-374]$$

şi

$$\Phi = (VQAp/kS)MM^*(Ep/RT_e^2)\ exp\ (Ep/RTi) = 1/e \quad [2-375]$$

Explozia se produce cînd:

$$\Phi > 1/e(e = 2{,}718) \quad [2-376]$$

Asemenea procese explozive s-au identificat în cazul polimerizării acidului acrilic sub acţiunea radiaţiilor, a polimerizărilor iniţiate de AIBN, precum şi prin repetarea ciclurilor îngheţ-dezgheţ [460, 49], cîteva date rezultînd şi din tabela 89.

Tabela 89

Parametrii cinetici în reacţia de creştere aparţinînd polimerizării cîtorva monomeri vinilici uzuali [143]

Monomerul	$\lg A_p$ $mol^{-1}.s^{-1}$	ΔE_p Kcal/mol
Metacrilat de metil	5,9	4,7
Stiren	6,7	7,3
Acetat de vinil	7,5	6,3
Clorură de vinil	6,5	3,7

2.5.7.4. Determinarea constantelor vitezei de reacţie

Ecuaţiile [2—353] şi [2—361], referitoare la determinarea vitezei şi gradului de polimerizare în stare staţionară, nu permit calculul constantelor de viteză ale proceselor elementare implicate în parametrul $k_2/k_3^{1/2}$. Separarea

acestor constante din datele cineticii staţionare nu este posibilă. Pentru aceasta s-ar impune cunoaşterea prealabilă a valorii [R•] sau constantei k_3, iar metoda RES nu oferă rezultate suficient de exacte pentru evaluarea parametrului cinetic. O separare a constantelor poate fi totuşi obţinută printr-un studiu simultan al cineticii nestaţionare, care implică parametrul k_2/k_3. Un asemenea studiu este însă legat de numeroase dificultăţi. Stabilirea experimentală a mărimilor absolute ale *pre-* şi *postefectelor* este greu de realizat în condiţiile conversiilor mici. Purificarea atentă a materialelor este esenţială căci starea nestaţionară este puternic afectată de urmele de inhibitori, etc. Duratele implicate sînt în genere mici şi pentru obţinerea unei schimbări brusce a vitezei de iniţiere se aplică tehnica polimerizării fotochimice. S-au experimentat de asemenea numeroase metode — ridicarea bruscă a temperaturii [461], interferometria [462], bazate pe determinarea constantei dielectrice [463].

G. M. Burnett [464] reuşeşte estimarea valorii preefectului în cazul polimerizării stirenului, cînd viteza descompunerii termice a monomerului este neglijabilă. Lucrînd la conversii mici, prin realizarea reprezentării grafice a gradului de transformare în funcţie de durată, ΔM_{pre}, rezultă din intersecţia dreptei obţinute cu abscisa. Cunoscînd această valoare, din ecuaţia [2—371] este posibilă determinarea $k_2/(k_{3_1} + k_{3_2})$. Măsurătorile în regim staţionar, permit calculul $k_2/(k_{3_1} + k_{3_2}/2)^{1/2}$, din ecuaţia [2—365]. Constantele de viteză pot fi separate şi calculate satisfăcător, atunci cînd se cunoaşte mecanismul întreruperii, în caz contrar valorile obţinute nu sînt certe.

Metoda cea mai utilizată pentru calculul constantelor vitezelor de reacţie, ale proceselor elementare, este cea a *sectorului rotativ*, implicînd măsurători în *regim pseudostaţionar*, [450, 465]; ea se aplică atît compuşilor macromoleculari cît şi radicalilor liberi în general. Metoda se bazează pe întreruperea fluxului luminos, utilizat într-un proces de fotoiniţiere, cu ajutorul unui disc rotativ, secţionat sub formă de sector (Fig. 67). Dacă sectorul se roteşte suficient de încet, concentraţia radicalilor în timpul perioadei de iluminare, creşte atingînd o concentraţie constantă iar în cea întunecată, provocată de întreruperea acţiunii sursei, scade la valoarea corespunzătoare stării staţionare caracteristice regimului termic (Fig. 68). Aplicînd această tehnică de iluminare intermitentă, în funcţie de durata perioadelor de iluminare şi întunecare, sînt posibile diferite cazuri. Să examinăm mai întîi cazurile extreme. Pentru comoditate şi simplificare se admite că perioadele de ilumi-

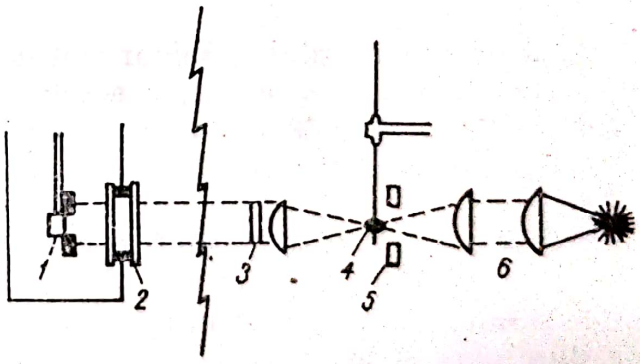


Fig. 67 Schema instalaţiei pentru determinarea constantelor elementare prin metoda sectorului rotativ:

1 — dilatometru; *2* — fereastră de observaţie în termostat; *3* — filtru pentru lumină; *4* — punctul de focalizare al fascicolului luminos; *5* — diafragmă irizată; *6* — sistem de condensatoare [466]

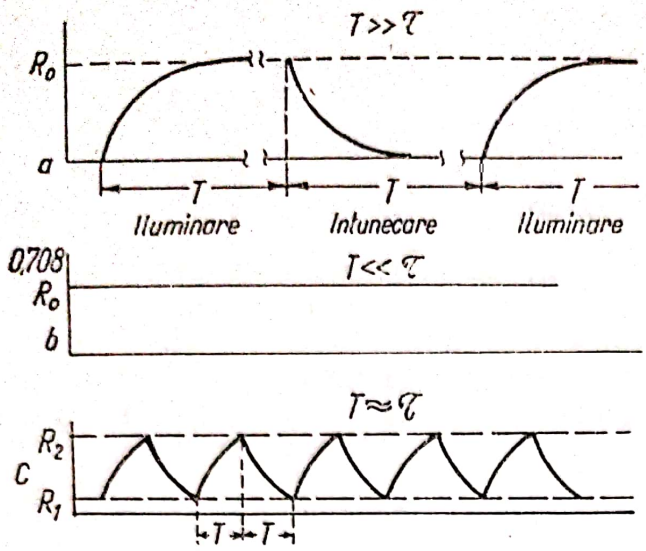


Fig. 68 Dependența concentrației radicalilor liberi de durată în cazul iluminării intermitente [466]

nare și întunecare sînt egale. În cazul rotirii extrem de lente a discului, deci cînd perioadele de iluminare și întunecare depășesc mult durata de existență a radicalilor (τ), practic concentrația acestora în timpul iluminării va fi întotdeauna egală cu $[R\cdot]_s$, iar cea întunecoasă zero (fig. 68 *a*). Deci pentru un ciclu complet:

$$[R\cdot]_s = \frac{[R\cdot]_s}{2} \qquad [2—377]$$

și respectiv

$$v_{c_1} = \frac{v_d}{2} \qquad [2—378]$$

unde: v_c = viteza de polimerizare prin iluminare continuă; v_d — prin iluminare discontinuă.

Dacă perioadele de întunecare se succed cu o asemenea viteză încît durata lor este cu mult mai mică decît cea de existență a radicalilor concentrația acestora practic nu se modifică în timpul ciclului iluminare-întunecare (fig. 68 *b*). În acest caz reacția poate fi privită ca un proces continuu, caracterizat printr-o viteză de inițiere determinată. În unitatea de timp, pătrunde în mediul de reacție un număr de cuante de două ori mai mic ca la iluminarea continuă. Întrucît viteza de polimerizare este proporțională cu rădăcina pătrată din intensitatea iradierii, se poate scrie:

$$v_{c_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} v_{c_1} \qquad [2—379]$$

Dacă durata ciclului iluminare-întunecare se apropie de cea a existenței macroradicalilor, concentrația acestora se va modifica puțin în limitele $[R\cdot]_1 - [R\cdot]_2$ (fig. 68 *c*). Această viteză v_3 este mai mică decît $1/\sqrt{2}$. v și mai mare ca $1/2$ v, deci:

$$0{,}500\ v < v_3 < 0{,}708\ v$$

unde $v = v_0$. Astfel raportul v_c/v este o funcție de τ și de durata perioadelor de iluminare și întunecare. Compararea dependenței teoretice v_c/v de T/τ (T- durata perioadelor de iluminare și întunecare) cu curba experimentală, permit calculul vieții medii a macroradicalilor.

Valoarea τ poate fi calculată din date experimentale. Se admite ca și în cazul precedent egalitatea perioadelor de iluminare și întunecare. Dacă inițierea termică este exclusă, iar întreruperea se produce prin interacțiunea

radicalilor, în perioada de iluminare concentrația acestora se modifică de la $[R^{\cdot}]_1$ la $[R^{\cdot}]_2$, conform ecuației:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = v_1 - k_3[R^{\cdot}]^2 \qquad [2-380]$$

Separînd variabilele și integrînd:

$$\int_{[R^{\cdot}]_1}^{[R^{\cdot}]_2} \frac{d[R^{\cdot}]}{v_1 - k_3[R^{\cdot}]^2} = \int_0^{t=T} dt \qquad [2-381]$$

Întrucît

$$v_1 = \frac{[R^{\cdot}]_s}{\tau}, \quad k_3 = \frac{1}{\tau[R^{\cdot}]_s}, \text{ deci}$$

$$\int_{[R^{\cdot}]_1}^{[R^{\cdot}]_2} \frac{d[R^{\cdot}]}{v_1 - k_3[R^{\cdot}]^2} = \int_{[R^{\cdot}]_1}^{[R^{\cdot}]_2} \frac{\tau[R^{\cdot}]_s d[R^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_s^2 - [R^{\cdot}]^2} = \tau\left(\text{Arctgh}\frac{[R^{\cdot}]^2}{[R^{\cdot}]_s} - \text{Arctg}\frac{[R^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_s}\right) \qquad [2-382]$$

Astfel

$$\text{Arctg}\frac{[R^{\cdot}]_2}{[R^{\cdot}]_s} = \text{Arctg}\frac{[R^{\cdot}]_1}{[R^{\cdot}]_s} = \frac{T}{\tau}$$

la întreruperea iluminării, radicalii dispar după legea:

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = k_3[R^{\cdot}]^2$$

Integrarea acestei expresii în intervalul de concentrații $[R^{\cdot}]_2 - [R^{\cdot}]_1$, conduce la:

$$\frac{1}{[R^{\cdot}]_1} - \frac{1}{[R^{\cdot}]_2} = k_3 T$$

sau

$$\frac{[R^{\cdot}]_s}{[R^{\cdot}]_l} - \frac{[R^{\cdot}]_s}{[R^{\cdot}]_2} = \frac{T}{\tau} \qquad [2-383]$$

Rezolvînd simultan ecuațiile [2—382] și [2—383] se pot obține expresiile pentru raporturile $[R^{\bullet}]_1/[R^{\bullet}]_s$ și $[R^{\bullet}]_2/[R^{\bullet}]_s$. Exprimînd concentrația medie a radicalilor:

$$[R^{\cdot}] = \frac{1}{2}([\overline{R}^{\cdot}]_l + [\overline{R}^{\cdot}]_i) \qquad \begin{matrix} l - \text{iluminare} \\ i - \text{întunecare} \end{matrix}$$

se poate obține dependența finală $\frac{[\overline{R}^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_s}$ de T/τ.

În cazul general, cînd duratele perioadelor de iluminare și întunecare nu sînt egale, în expresia finală intră o valoare r, arătînd în ce măsură durata

perioadei întunecate diferă de cea a perioadei luminoase. Curbele teoretice, reprezentînd funcțiile $\frac{[\bar{R}^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_s}$ de t/τ (t — durata perioadei luminoase), se calculează din ecuațiile:

$$\frac{[\bar{R}^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_s} = (r+1)^{-1}\left\{1 + m^{-1}\ln\left[1 + \frac{m}{1 + [R^{\cdot}]_s/[R^{\cdot}]_2}\right]\right\} \qquad [2-384]$$

$$\frac{[R^{\cdot}]_2}{[R^{\cdot}]_s} = \frac{r \cdot m \cdot \operatorname{tgh} m + \{(rm)^2\operatorname{tgh}^2 m + (rm + \operatorname{tgh} m)\operatorname{tgh} m\}^{1/2}}{2(mr + \operatorname{tgh} m)} \qquad [2-385]$$

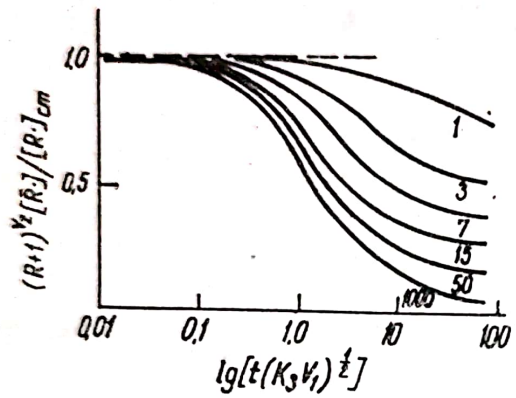


Fig. 69 Curbele teoretice reprezentînd dependența $(r+1)^{1/2}[\bar{R}^{\cdot}]/[R^{\cdot}]_s$ de $\log \tau t\ [(\log/t(k_3v_1)^{1/2}]$ pentru diferite valori ale lui r [450]

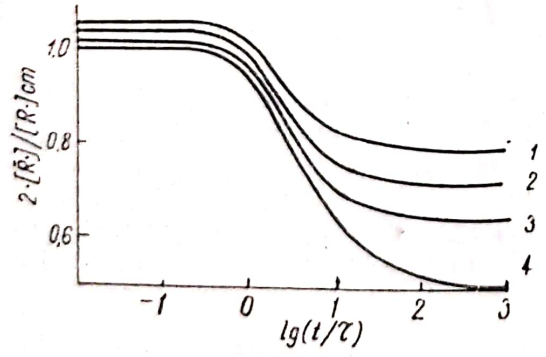


Fig. 70 Dependența raportului vitezelor de polimerizare (z) în cazul iluminării continui și discontinui în funcție de $\log(t/\tau)$ la diferite raporturi ale vitezelor de reacție în perioada de iluminare și întunecare la $r = 3$: 1) $z = 0{,}2$; 2) $z = 0{,}15$; 3) $z = 0{,}10$: 4) $z = 0$. [450].

unde $m = t/\tau = t(k_3v_1)^{1/2}$; $[R^{\cdot}]_2$ — concentrația în radicali la finele perioadei luminoase.

În figura 69 sînt reprezentate curbele teoretice ale dependenței concentrației relative a radicalilor multiplicată cu factorul $(r+1)^{1/2}$, de $\log(t/\tau)$. Întrucît viteza reacției de polimerizare este proporțională cu concentrația radicalilor, raportul $\frac{[\bar{R}^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_s}$ poate fi înlocuit cu raportul vitezelor iluminării continui și discontinui.

Dacă alături de inițierea fotochimică în sistem este posibilă și inițierea termică, ecuațiile teoretice stabilite devin cu totul aproximative. M. S. Matheson [467] stabilește o serie de expresii caracteristice pentru cazurile cînd polimerizarea termică nu poate fi exclusă. În figura 70 se prezintă funcțiile $2[\bar{R}^{\cdot}]/[R^{\cdot}]_s$ — $\lg(t/\tau)$ ($r = 3$), calculate după ecuațiile stabilite de acest autor, pentru diferite raporturi ale vitezei termice de inițiere față de cea din iluminarea continuă.

Unele date referitoare la parametrii cinetici principali, determinați în regim staționar și la constantele absolute caracteristice propagării și întreruperii, rezultă din tabelele 90, 91.

Cele mai mari abateri de la schema cinetică simplă se manifestă la viteze

Tabela 90

Valorile absolute ale parametrilor cinetici în cazul polimerizării fotoinițiate a acetatului de vinil [143]

Parametrul	Intensitatea iluminării		Unități
	Intensitate redusă	Intensitate mare	
v_1	$1{,}11 \cdot 10^{-9}$	$7{,}29 \cdot 10^{-9}$	$mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
$v_{2,s}$	$0{,}450 \cdot 10^{-4}$	$1{,}19 \cdot 10^{-4}$	$mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
τ_s	4,00	1,50	s
k_2	$0{,}94 \cdot 10^{-3}$	$1{,}01 \cdot 10^{3}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
k_3	$2{,}83 \cdot 10^{7}$	$3{,}06 \cdot 10^{7}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$[M^{\bullet}]$	$0{,}44 \cdot 10^{-8}$	$0{,}54 \cdot 10^{-8}$	$mol \cdot l^{-1}$

Tabela 91

Valorile absolute ale constantelor vitezelor de propagare și întrerupere la polimerizarea cîtorva monomeri uzuali [143]

Monomerul	Constantele de viteză, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$			
	k_2		$k_3 \cdot 10^{-7}$	
	30°C	60°C	30°C	60°C
Acrilat de metil	720	2090	0,22	0,47
Metacrilat de metil	350	705	1,5	1,8
Nitril acrilic	—	1960	—	60
Nitril metacrilic	29	184	1,1	2,3
Stiren	49	145	0,24	0,3
Acetat de vinil	990	2300	2,0	2,9
Clorură de vinil	6800	12300	1200	2300
1,3-Butadienă	25	100	—	—

mici ale sectorului rotativ. Trecerea de la iluminare la întuneric nu este instantanee, iar W. G. Burns și F. S. Dainton [468] au considerat că un model de sector trapezoidal ar descrie mai fidel trecerea luminii. S-a conchis că eroarea în cazurile obișnuite este neglijabilă, abateri mai importante fiind înregistrate tot în cazul vitezelor mici ale sectorului.

C. H. Bamford și colab. [469] au dezvoltat o metodă pentru determinarea constantelor absolute ale vitezelor de reacție, bazată pe modificarea vîscozității mediului în timpul procesului de polimerizare. Se știe că, vîscozitatea unei soluții de polimer depinde atît de concentrație cît și de masa moleculară a polimerului. În regim staționar, la conversii mici, gradul de polimerizare al compusului macromolecular format, este aparent independent de durata procesului, iar creșterea vîscozității se datorește creșterii conversiei.

Viteza creșterii vîscozității cu durata, în polimerizarea termică și fotoinițiată, poate fi corelată cu constantele de viteză, dar nu permite separarea

completă şi determinarea valorilor individuale. Se poate obţine însă o relaţie între constantele de viteză, studiind vîscozitatea mediului în timpul *postefectului fotochimic*, cînd gradul de polimerizare variază instantaneu cu durata, ca şi concentraţia în macroradicali liberi.

Vîscozitatea mediului în timpul postefectului fotochimic se defineşte ca diferenţa dintre valoarea momentană a vîscozităţii specifice ideale şi cea calculată, presupunînd că viteza iniţierii se reduce la valoarea celei termice, cînd se produce întreruperea instantanee a luminii. Practic vîscozitatea totală a postefectului se măsoară şi se corelează cu cea obţinută în cazul preefectului, iar din relaţiile rezultate se calculează constantele individuale de viteză, incluzîndu-le însă pe cele ale reacţiei de iniţiere şi transfer.

Mărimile experimentale cerute de această metodă sînt vitezele modificării vîscozităţii în iniţierea termică şi fotochimică, masa moleculară a polimerului şi vîscozitatea caracteristică sistemului în timpul postefectului. Măsurătorile vîscozimetrice trebuiesc conduse în vacuum şi la conversii foarte mici.

Calculele se bazează pe presupunerea că atît iniţierea termică, cît şi cea fotochimică, se produce prin biradicali, iar întreruperea are loc prin disproporţionare. Utilizînd o schemă cinetică originală, autorii au putut aplica metoda la un număr mare de monomeri [469—471]. Deşi schema cinetică nu este general-valabilă, ecuaţiile de bază pot fi aplicate şi altor scheme în care iniţierea decurge prin monoradicali, valorile finale ale constantelor individuale, fiind puţin afectate [471].

Ideea lui C. H. Bamford şi M. J. Dewar, poate fi reprezentată şi în alt mod. În domeniul concentraţiilor foarte mici, variaţia masei moleculare a polimerului (ΔM) poate fi dedusă prin [70]:

$$\frac{d\eta_{sp}}{dt} - [\eta] = \frac{d\Delta M}{dt} \qquad [2-386]$$

ce rezultă din determinarea valorii $[\eta]$. Dacă concentraţia polimerului nu este suficient de mică, în ecuaţia [2—386] se introduce o corecţie η'_{sp}, corespunzătoare concentraţiei mici, exprimată prin [472]:

$$\eta'_{sp} = \frac{\eta_{sp}}{1 + 0{,}28\eta_{sp}} \qquad [2-387]$$

Vîscozitatea intrinsecă poate fi exprimată în funcţie de lungimea lanţului, conform ecuaţiei lui Houwink:

$$[\eta] = k\overline{GP}^{\alpha} \qquad [2-388]$$

În regim staţionar:

$$\frac{d\Delta M}{dt} = v_1 \tfrac{1}{2} \frac{k_2}{k_3 \tfrac{1}{2}} [M] \qquad [2-389]$$

Calculele ulterioare se bazează pe corelarea expresiilor [2—387], [2—388], [2—389] cu cea redînd gradul de polimerizare funcţie de constantele individuale ale vitezelor de reacţie ce se poate deduce pornind de la definiţia sa:

$$\overline{GP} = \frac{\overline{M}}{m_1} \qquad [2-390]$$

în care: $\overline{M}$ — masa moleculară a polimerului, m_1 — cea a monomerului. Masa moleculară medie numerică depinde de lungimea medie a catenelor:

$$\overline{GP} = \frac{\overline{M}}{m_1}$$

Dacă se cunoaşte, că într-o cantitate a de polimer, se află N moli:

$$\overline{GP} = \frac{a}{m_1 N}.$$

Considerînd că lungimea medie a catenelor este dată de numărul moleculelor de monomer polimerizate, divizat prin cel al catenelor formate în acelaşi interval de timp, că transferul de lanţ nu se produce, iar viteza formării macromoleculelor se poate asimila cu cea de interacţiune a macroradicalilor în creştere, se poate scrie pentru gradul de polimerizare:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]_n}{k_{3_1} n^2} \qquad [2-391]$$

în care: k_{3_1} — constanta întreruperii prin disproporţionare; n — numărul lanţurilor întrerupte în unitatea de volum, iar $k_{3_1} \cdot n^2$ — numărul lanţurilor întrerupte prin disproporţionare în unitatea de timp şi de volum.

Prin unirea macroradicalilor, întreruperea a două centre active, conduce la formarea unei singure macromolecule, deci:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]_n}{\frac{1}{2} k_{3_1} n^2} \qquad [2-392]$$

Dacă macroradicalii se recombină în aceeaşi măsură în care se disproporţionează, rezultă că:

$$\overline{GP} = \frac{k_2 n[M]}{(k_{3_1} + 1/2 k_{3_2}) n^2} = \frac{k_2 n[M]}{1/2(1 + \lambda) k_3 n^2} \qquad [2-393]$$

în care λ — fracţiunea macroradicalilor participanţi la disproporţionare, deci:

$$k_{3_1} = \lambda k_3 \text{ şi } k_{3_2} = (1 - \lambda) k_3 \qquad [2-394]$$

Atunci cînd polimerizarea decurge cu monomer pur, la grade mici de transformare, gradul de polimerizare va fi influenţat doar de transferul către monomer şi în acest caz:

$$\overline{GP} = \frac{k_2 n[M]}{\frac{1}{2}(1+\lambda)k_3 n^2 + k_M n[M]} \qquad [2-395]$$

unde k_M — constanta de transfer către monomer. Corelînd această expresie cu [2—387], [2—388] şi [2—389] urmează că:

$$\frac{d\eta_{sp}}{dt} = k\left[\frac{k_2[M]n_s}{k_3 n_s^2 + k_M[M]n_s}\right]^{\alpha} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2}\,[M] \qquad [2-396]$$

(unde indicele s indică regimul staţionar) în care v_1 — suma vitezelor iniţierii termice şi fotochimice; n_s — concentraţia macroradicalilor în regim staţionar.

Deoarece

$$k_3 n_s^2 = v_1,\ \frac{d\eta_{sp}}{dt} = k\left[\frac{(k_2 v_1)^{1/2}}{k_2[M]} + \frac{k_M}{k_2}\right]^{-\alpha} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2}\,[M] \qquad [2-397]$$

Integrînd ecuaţia [2—397], se obţine:

$$\Delta\eta_{sp} = k\left[\frac{(k_3 v_1)^{1/2}}{k_2[M]} + \frac{k_M}{k_2}\right]^{-\alpha} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2}\,[M]\,t \qquad [2-398]$$

Din ecuaţiile [2—388]—[2—397] şi [2—398], se pot determina valorile $k_2/k_3^{1/2}$, k_M/k_2 şi $v_1^{1/2}$.

Studiul influenţei unei game largi de valori pentru intensitatea luminii, permite determinarea vitezei termice de iniţiere.

Pentru găsirea constantelor absolute este necesară aplicarea ecuaţiei [2—386], valabilă pentru regim staţionar. În acest scop pare comodă folosirea încetinirii polimerizării după îndepărtarea luminii, măsurînd valoarea $(\Delta\eta_{sp})_{ns}$ care contribuie la creşterea vîscozităţii specifice, după întreruperea iluminării:

$$(\Delta\eta_{sp})_{ns} = \int_{n}^{n'} [\eta]\ d\Delta M \qquad [2-399]$$

unde n_s' — concentraţia staţionară în macroradicali, corespunzătoare iniţierii pur termice. În domeniul nestaţionar $[\eta]$ îşi modifică valoarea, la:

$$[\eta] = k\left[\frac{k_2[M]n}{k_0 n^2 + k_M[M]n}\right]^{\alpha}. \qquad [2-400]$$

Scanned with OKEN Scanner

Variabilele n, ΔM şi t sînt legate prin :

$$\frac{d\Delta M}{dt} = k_2 [M] n \qquad [2—401]$$

$$\frac{dn}{dt} = - k_3 n^2 + v_i' \qquad [2—402]$$

unde v_i' — viteza iniţierii termice.

Ecuaţia [2—399] în genere poate fi integrată dacă α se reprezintă ca p/q unde p şi q sînt cifre întregi cu valoare mică. Astfel α poate fi considerat 2/3 sau 3/4. Dar chiar în aceste condiţii ecuaţia [2—399], ia o formă extrem de complicată.

O altă metodă, propusă ulterior de către W. V. Smith şi R. H.Ewart [473], implică o reacţie de polimerizare în emulsie. Conform ipotezei lui Smith—Ewart radicalii iniţiatori formaţi în faza apoasă difuzează în faza de monomer emulsionat, iniţiind polimerizarea. Se presupune că întreruperea într-o particulă de polimer dată, este rapidă în comparaţie cu viteza lor de pătrundere în aceasta. Deci, în orice moment macroradicalii în creştere sînt prezenţi în jumătate din numărul particulelor de polimer. Concentraţia momentană în macroradicali se deduce din numărul particulelor de polimer existente în momentul dat, evaluat prin microscopie electronică sau din concentraţia latexului şi din mărimea lor. Constanta k_2 poate fi prin urmare obţinută, căci viteza polimerizării se reduce de fapt la $k_2[M][R^{\cdot}]$, $[M]$ fiind o mărime cunoscută. Valoarea constantei k_3 se calculează din viteza şi gradul de polimerizare, determinate în regim staţionar, în condiţiile polimerizării în masă.

Constantele de viteză au fost calculate pentru numeroşi monomeri găsindu-se în genere, pentru k_2, valori cuprinse între 1—2000 $mol^{-1}\,l^{-1}s^{-1}$, iar pentru k_3 între 10^6—10^8 $mol^{-1}l^{-1}s^{-1}$. Cîteva exemple sînt date în tabelele 92—97.

Tabela 92

Valoarea k_2/k_3 în cazul stirenului, determinată prin diferite metode

Temperatura °C	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	Metoda de determinare	Literatura
0	3,8	Viscozimetrică	[469]
25	6,7		
10	0,54	A sectorului rotativ	[476]
30	1,09		
50	1,895		
30	4,9	Idem	[477]
15	2	Cinetică iniţială nestaţionară (interferometrie)	[462]
15	0,7	Idem (permeabilitate dielectrică)	[463]
20	0,55	A sectorului rotativ	[478]
15	1,33	Cinetică iniţială nestaţionară	[479]
30	1,09	A sectorului rotativ	[480]
15	1,0	Idem	[481]
20	0,6	Iradiere de scurtă durată	[70]

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 93

Valoarea k_2/k_3 în cazul metacrilatului de metil, determinată de diferiți autori, prin diferite metode [70]

Temperatura °C	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	Metoda de determinare	Literatura
0	16,0	Vîscozimetrică	[482]
5	7,8	A sectorului rotativ	[483]
15	15	Cinetică inițială nestaționară (interferometrie)	[462]
15	11	Cinetică inițială nestaționară (permeabilitate dielectrică)	[463]
25	27	A sectorului rotativ	[484]
30	10,9	Idem	[483]
50	16,06		
60	20,6		
23,5	4,7	Idem	[485]
36	6,0		
50,5	8,4		
22	15,2	Cinetică inițială nestaționară (dilatometrie)	[333]
30	10,9	A sectorului rotativ	[333]
15	6,75	Cinetică inițială nestaționară (interferometrie)	[462]
25	11,0	A sectorului rotativ	[486]
30	14,	Idem	[390]
50	19		
30	13,6	Cinetică inițială nestaționară (termocuplu)	[461]
30	7,4	Idem (termistor)	[479]
35	8,1		
40	8,9		
32	19	Idem (termocuplu)	[487]

Tabela 94

Valoarea $k_2/k_3^{1/2}$ pentru esterii acidului metacrilic, determinată prin diferite metode, de diferiți autori

Monomerul (esterul)	Temperatura °C	$k_2/k_3^{1/2}$	Metoda de determinare	Literatura
etilic	60	0,104	Peroxid de benzoil marcat	[489]
propilic	30	0,07	Viteză de inițiere	[490]
n-butilic	30	0,116	Idem	[490]
	60	0,20	Idem	[491]
	60	0,14—0,20	Măsurarea $\overline{GP}$	[492]
i-butilic	60	0,13—0,18		[493]
	50	0,12—0,15	Idem	
	70	0,16—0,21		
Cetilic	30	0,065	Idem	[494]
	70	0,06		
Ciclohexilic	60	0,22	Peroxid de benzoil marcat	[489]
Fenilic	60	0,21	Idem	[489]
Benzilic	60	0,4	Idem	[489]

Tabela 95

Valoarea k_2/k_3 determinată prin diferite metode de diferiți autori, în cazul acetatului de vinil [70]

Temperatura °C	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	Metoda de determinare	Literatura
16	1,8	A sectorului rotativ	[488]
0	12,7	Vîscozimetrică	[489]
25	17,2	A sectorului rotativ	[490]
50	22,6		
25	17	Idem	[491]
15	20	Cinetică inițială nestaționară (interferometrie)	[462]
16	25,8	Idem (termocuplu)	[492]
49,8	53,2		
20	10,8	Idem (termistor)	[493]

Tabela 96

Valoarea k_2/k_3 determinată de diferiți autori prin diferite metode, în cazul nitrilului acrilic [70]

Temperatura °C	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	Metoda de determinare	Literatura
60	2,5	A sectorului rotativ	[494]
50	2,7	Idem	[495]
25	3,4	A sectorului rotativ, cu înregistrarea adiabatică a încălzirii	[496]
25	10,4	Cinetică inițială nestaționară (termocuplu)	[497]
20	1,9	Iradiere de scurtă durată	[70]
25	28	Polimerizare prin postiluminare	[498]

Tabela 97

Constantele de polimerizare ale acrilamidei și derivaților săi

Monomerul	Temperatura °C	$k_2/k_3^{1/2}$	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	k_2	$k_3 \cdot 10^{-7}$	Literatura
Acrilamida	25	4,7	1250	18000	1,45	[499]
	50	3,9	—	—	—	[500]
Metacrilamida	25	0,20	48,5	800	1,65	[501]
N,N dimetilacrilamida	50	1,78	296	11000	3,8	[502]

Alte metode urmăresc stabilirea constantelor absolute de reacție, utilizînd vitezele de inițiere și întîrziere. Metodele bazate pe determinarea vitezelor de inițiere servesc la găsirea constantelor absolute, la stabilirea eficienței inițierii sau randamentului cuantic, dacă este vorba de procese de foto-

Scanned with OKEN Scanner

polimerizare. Ele sînt de asemenea utile la estimarea vitezei de formare a radicalilor, în reacţii ce interesează alte domenii. Dacă constantele vitezei de creştere şi întrerupere se cunosc, viteza de iniţiere (v_1) se calculează simplu din viteza de polimerizare (ecuaţia [2—353]). Cînd aceste date nu se cunosc ea se calculează din ecuaţia [2—353] şi [2—365], dacă mecanismul întreruperii este ştiut, iar transferul de lanţ absent sau neglijabil. Dacă mecanismul întreruperii nu se cunoaşte valoarea v_1 obţinută nu se mai divide prin doi.

O metodă ulterioară, simplă, implică folosirea unui iniţiator care se descompune cu viteză determinată, sau a unui sistem redox, pentru care viteza de formare a radicalilor este cunoscută. Prin compararea vitezelor utilizînd ecuaţia [2—353], rezultă constantele urmărite. Această metodă, pleacă însă de la presupunerea că eficienţa iniţiatorului este egală cu unitatea, sau că este aceeaşi cu a unor sisteme verificate anterior (în realitate ea depinde de natura monomerului). Pentru iniţiatori, caracterizaţi prin perioade reduse de înjumătăţire, aceasta poate fi uşor dedusă din *curba conversie-timp*. Atunci cînd se cunoaşte $k_2/k_3^{1/2}$ pentru monomerul respectiv, este posibilă determinarea eficienţei iniţiatorului [474].

Reacţiile de polimerizare se conduc în aşa fel, încît monomerii funcţionează ca acceptori radicalici, prevenind întreruperea radicalilor primari. Introducerea unui al doilea acceptor care să lucreze simultan cu monomerul, jucînd rol de inhibitor, va suprima complet polimerizarea pînă în momentul consumării totale a monomerului. Apoi, viteza polimerizării creşte rapid la valoarea sa normală. Perioada de inducţie, este proporţională cu concentraţia inhibitorului, viteza de iniţiere putînd fi calculată din mărimea sa.

Pentru a realiza o estimare reală a vitezei de iniţiere prin tehnica cu inhibitori, trebuie respectată condiţia ca inhibitorul şi monomerul să nu sufere stabilizări prin recombinare; în acest caz numărul de radicali cu care reacţionează fiecare moleculă de monomer este cunoscut.

Numeroşi radicali stabili, utilizaţi ca inhibitori, sînt puternic coloraţi, consumul lor putînd fi simplu urmărit prin măsurători de absorbţia luminii. Un inhibitor eficient în multe sisteme este $FeCl_3$, reacţia constînd în extragerea clorului şi transformarea acceptorului în $FeCl_2$, reacţie ce poate fi studiată volumetric.

Rezultate asemănătoare pot fi obţinute şi prin folosirea întîrzietorilor, care reduc viteza polimerizării, fără a o suprima. Considerînd că valoarea normală a vitezei de polimerizare se instaurează după consumarea întîrzietorului, evaluarea vitezei de iniţiere se face ca şi în cazul precedent cînd acceptorul radicalic a jucat rol de inhibitor.

Vitezele de iniţiere pot fi de asemenea determinate din compararea lungimii lanţului cinetic şi a vitezei de polimerizare, folosind ecuaţia [2—353] şi [2—356]. Dacă iniţierea se produce doar prin fixarea restului de iniţiator la molecula de monomer, iar acesta nu se încorporează şi în polimer, lungimea lanţului cinetic poate fi determinată estimînd numărul de radicali proveniţi din iniţiator, existent într-o cantitate de polimer. Spre a putea aplica această metodă trebuie să se dispună de o tehnică analitică suficient de precisă în detectarea concentraţiilor mici de radicali. Complicaţii apar atunci cînd

se produce transferul către iniţiator, cînd pentru un lanţ cinetic se consumă mai mult decît un rest de iniţiator. Această dificultate poate fi depăşită prin utilizarea amestecurilor de iniţiatori dintre care unul să fie marcat [421].

În acest caz, în timp ce viteza de polimerizare creşte, concentraţia radicalilor în stare staţionară şi transferul către iniţiator cresc, şi se produce fixarea în măsură mai mare a resturilor marcate. Viteza reală a iniţierii rezultă prin extrapolarea celei aparente la viteza de polimerizare zero, deci cînd transferu de lanţ este nul.

În sfîrşit este de menţionat, *metoda interferenţei spaţiale*. Dacă se iradiază un sistem, conţinînd un compus capabil să polimerizeze fotochimic, utilizînd două fascicule de lumină, paralele spre exemplu, în funcţie de distanţa dintre ele sînt posibile două cazuri. Dacă această distanţă este suficient de mare, în aşa fel ca difuzia radicalilor dintr-o zonă de reacţie în alta să fie net mai mare ca durata de existenţă a radicalilor viteza de polimerizare va reprezenta suma vitezelor celor două procese, proprii celor două fascicule. Dacă iradierea sa realizează cu două fascicule identice ca intensitate, viteza de reacţie va fi de două ori mai mare decît dacă iradierea s-ar realiza cu un singur fascico

Pe de altă parte, cînd distanţa dintre fasciculele luminoase este mică, radicalii formaţi într-o zonă de reacţie, au timp să difuzeze în zona vecină; în acest caz nu se suprapun vitezele de polimerizare ci cele de iniţiere. Întrucît viteza globală a reacţiei în acest caz este proporţională cu rădăcina pătrată din viteza de iniţiere, în cazul fasciculelor identice ea va fi cu $\sqrt{2}$ ori mai mare ca în cazul iradierii cu un singur fascicul.

La baza acestei metode stau aceleaşi presupuneri ca şi la cea a sectorului rotativ. S-a dovedit, în cazul polimerizării metacrilatului de metil în fază gazoasă că viteza de reacţie depinde de distanţa dintre cele două fascicule luminoase.

2.5.7.5. Cinetica reacţiei de transfer de lanţ şi inhibare

Cercetînd polimerizarea metracrilatului de metil P. J. Flory [475] a presupus că în timpul polimerizării vinilice sînt posibile procese secundare ce reduc gradul de polimerizare, deci limitează creşterea macromoleculei. Asemenea efecte rezultă prin interacţiunea macroradicalilor cu moleculele de solvent, monomer, polimer, iniţiator, etc. Reacţiile de transfer concurează reacţia de creştere, de aceea lungimea lanţului macromolecular va fi determinată de raportul dintre vitezele acestor două procese.

Schema cinetică în acest caz se complică prin următoarele reacţii principale:

Transferul către monomer:

$$R_n^{\cdot} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_{atm}} P_n + \mathrm{M}^{\cdot} \qquad [2-403]$$

către solvent:

$$R_n^{\cdot} + S \xrightarrow{k_{2ts}} P_n + S^{\cdot}$$

Reinițierea prin intermediul radicalilor nou formați:

$$M^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{2m}} M_2^{\cdot}$$
$$S^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{2s}} M_1^{\cdot} \qquad [2-404]$$

S — este substanța străină prezentă în mediul de reacție, îndeplinind rol de *agent de transfer de lanț.*

În regim staționar, sînt valabile următoarele ecuații:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = v_1 - k_{2tm}[M][R^{\cdot}] - k_{2ts}[S][R^{\cdot}] + k_{2m}[M][M^{\cdot}] + k_{2s}[M][S^{\cdot}] - k_3[R^{\cdot}]^2 = 0 \qquad [2-405]$$

$$\frac{d[M^{\cdot}]}{dt} = k_{2tm}[M][R^{\cdot}] - k_{2m}[M][M^{\cdot}] = 0 \qquad [2-406]$$

$$\frac{d[S^{\cdot}]}{dt} = k_{2ts}[S][R^{\cdot}] - k_{2s}[M][S^{\cdot}] = 0 \qquad [2-407]$$

Din ecuațiile [2—405] — [2—407] rezultă că:

$$v_1 = k_3[R^{\cdot}]^2$$

deci expresia pentru viteză va fi:

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2}{k_3^{1/2}}[M]v_1^{1/2} \qquad [2-408]$$

Rezultă concluzia că în conformitate cu simplificările făcute la tratarea cineticii proceselor de polimerizare, transferul de lanț n-ar trebui să influențeze valoarea vitezei de reacție. Totuși, atunci cînd în sistem există substanțe capabile să reacționeze cu macroradicalii formînd noi radicali mai puțin activi, sau chiar inactivi, viteza de reacție nu numai că se reduce dar poate deveni nulă. Ea poate scădea sub valoarea dată de ecuația [2—408] atunci cînd au loc reacții secundare ca:

$$2S^{\cdot} \rightarrow \text{produse inactive}$$
$$S^{\cdot} + R_m^{\cdot} \rightarrow P_m \qquad [2-409]$$

Influența cea mai importantă a transferului de lanț se manifestă asupra gradului de polimerizare al polimerului final, care în acest caz se poate exprima prin:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]}{(k_{3_1} + k_{3_2}/2)[R^{\cdot}] + k_{2tm}[M] + k_{2ts}[S]} \qquad [2-410]$$

sau

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{(k_{3_1} + k_{3_2})[\mathrm{R}^{\cdot}]}{k_2[\mathrm{M}]} + \frac{k_{2tm}}{k_2} + \frac{k_{2ts}[\mathrm{S}]}{k_2[\mathrm{M}]} = \qquad [2-411]$$

$$= \frac{(k_{3_1} + k_{3_2}/2)v_i^{1/2}}{(k_{3_1} + k_{3_2})^{1/2}k_2[\mathrm{M}]} + \frac{k_{2tm}}{k_2} + \frac{k_{2ts}[\mathrm{S}]}{k_2[\mathrm{M}]}$$

Primul termen al ecuației [2—411] reprezintă tocmai gradul mediu de polimerizare calculat în condițiile absenței transferului de lanț, pe care îl notăm cu $1/\overline{GP}_0$. Atunci cînd transferul către monomer nu poate fi anulat, gradul mediu de polimerizare în absența altor agenți de transfer, este dat de primii doi termeni ai ecuației [2—411]. În acest caz se poate scrie:

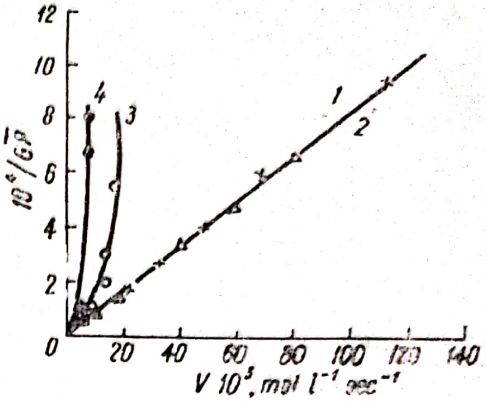


Fig. 71 Dependența $1/\overline{GP}$ în funcție de v pentru polimerizarea inițiată a metacrilatului de metil: 1,2) peroxid de benzoil și dinitrilul acidului azobisizobutironitrilic; 3) hidroperoxidul de cumen; 4) hidroperoxidul butilului terțiar [466]

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1}{\overline{GP}_0} + \frac{k_{2ts}}{k_2} \cdot \frac{[\mathrm{S}]}{[\mathrm{M}]} \qquad [2-412]$$

Ecuația [2—412] a fost dedusă de F. R. Mayo [413] și-i poartă numele.

Inițiatorii pot și ei lua parte la reacțiile de transfer și atunci în calcule, similar termenului [S] se mai poate introduce un altul [I]. Ecuația conținînd un asemenea termen arată că transferul către inițiator poate fi marcat prin stabilirea unei dependențe neliniare între $1/\overline{GP}$ și viteza de polimerizare sau $[I]^{1/2}$ [330]; totuși, cînd concentrația în inițiator este neglijabilă, dependența devine liniară. În figura 71 sînt reprezentate rezultatele determinării $1/\overline{GP}$, obținute la diferite viteze ale reacției de polimerizare ale metacrilatului de metil în prezența diferiților inițiatori. Rezultă că numai doi dintre inițiatorii studiați (peroxidul de benzoil și dinitrilul acidului bisazoizobutironitrilic) nu iau parte la transferul de lanț.

Cîteva date privind dependența vitezei de polimerizare de concentrația inițiatorului și a solventului, în condițiile manifestării transferului de lanț, rezultă din figurile 72, respectiv 73.

Valoarea k_{2ts}/k_2 se numește *constantă de transfer prin intermediul solventului* și se notează cu C_S. În mod analog, raporturile k_{2tm}/k_2, k_{2ti}/k_2, k_{2tp}/k_2 se numesc respectiv *constante de transfer prin intermediul monomerului, inițiatorului sau polimerului* și se notează cu C purtînd indici care exprimă denumirea agentului de transfer. Aceste constante pot fi determinate în diferite moduri, cel mai frecvent cu ecuația [2—411], sau o altă ecuație echivalentă, conținînd termenii vitezei de polimerizare. Constanta de transfer către monomer, s-a obținut din reprezentarea $1/\overline{GP}$ în funcție de viteza de polimerizare, C_m reprezentînd intersecția dreptei obținute cu axa $1/\overline{GP}$. Pentru alți agenți de transfer, valoarea constantelor rezultă din reprezentarea $1/\overline{GP}$, funcție de $[S]/[M]$ ($[S]$ — concentrația agen-

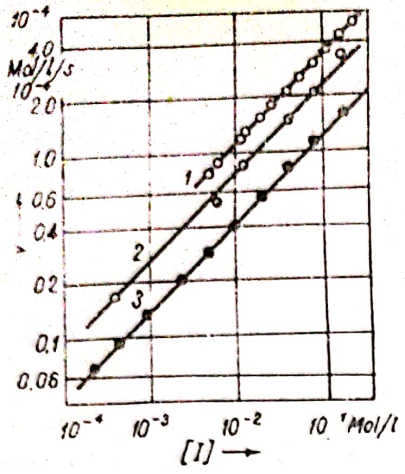


Fig. 72 Dependenţa vitezei de polimerizare în stadiul iniţial al procesului, de concentraţia iniţiatorului, în reprezentare dublu logaritmică: 1) metacrilat de metil în prezenţa azoizobutironitrilului, la 50°C; 2) stiren în prezenţa peroxidului de benzoil, la 60°C; 3) metacrilat de metil în prezenţa peroxidului de benzoil, la temperatura de 50°C [503]

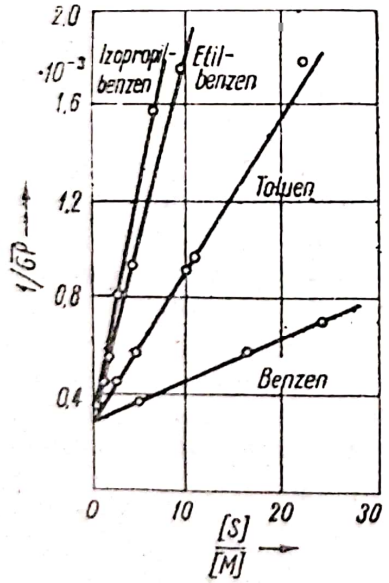


Fig. 73 Dependenţa gradului de polimerizare de concentraţia solventului [S] [M], în cazul polimerizării stirenului, în diferiţi solvenţi, la temperatura de 100°C [503]

tului de transfer) cînd tăietura pe axa $1/\overline{GP}$ reprezintă $1/\overline{GP}_0$, iar panta dreptei constanta respectivă. Spre a obţine date pentru o asemenea reprezentare, viteza de polimerizare se menţine constantă, iar raportul [S]/[M] variază, modificînd [S] cu ajutorul unui diluant inert. De asemenea raportul $[I]^{1/2}/M$ se menţine constant, cu excepţia cazului cînd agentul de transfer este o substanţă deosebit de reactivă şi intervine în concentraţii mici. În această eventualitate valoarea constantei de transfer poate fi determinată, urmărind consumul agentului S şi al monomerului [504, 505].

Atunci cînd reacţia de polimerizare furnizează compuşi cu mase moleculare mici, ecuaţiile cinetice se corectează luînd în considerare cantitatea de monomer consumată în procesul de reiniţiere.

J. C. Bevington [506] discută determinarea constantelor de transfer prin studierea fixării agentului de transfer la catenele macromoleculare, bazată pe analiza polimerului prin metode sensibile (spre exemplu cu trasor radioactiv). Rezultatele unei asemenea analize sînt crescute dacă legarea agentului se produce prin copolimerizare [507].

Din schema [2—348], completată cu ecuaţiile exprimînd transferul de lanţ ([2—403] şi [2—404]) este posibil calculul vitezei de consum a monomerului utilizînd ecuaţia:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M][R^\bullet] + k_{2tm}[M][R^\bullet] + k_{2m}[M][M^\bullet] + k_{2ts}[M][S^\bullet] \qquad [2—413]$$

Pentru consumul substanţei S, se poate scrie:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{2ts}[S][R^\bullet] \qquad [2—414]$$

Neglijînd transferul de lanţ către moleculele de monomer şi reacţia acestuia cu radicalii $[M^\bullet]$, atunci cînd viteza reacţiei de

reînnoire a catenei este egală cu viteza de transfer de lanţ prin intermediul moleculelor de solvent (ecuaţia [2—407]) este valabilă expresia:

$$-\left(\frac{d[M]}{dt}\right) \Big/ -\left(\frac{d[S]}{dt}\right) = \frac{k_2}{k_{2ts}} \frac{[M]}{[S]} + 1 \qquad [2—415]$$

cînd valoarea lui $\overline{GP}$ este mare [M]/[S] $C_s \geqslant 1$ şi ecuaţia [2—415] ia o formă mai simplă:

$$-\left(\frac{d[S]}{dt}\right) \Big/ -\left(\frac{d[M]}{dt}\right) = C_s \frac{[S]}{[M]} \text{ sau } C_s = \frac{d \lg [S]}{d \lg [M]} \qquad [2—416]$$

Astfel panta dreptei log[S] în funcţie de log[M], dă valoarea C_s.

Rezultatele obţinute pentru C_s din ecuaţia [2—416] se confruntă cu cele obţinute prin determinarea maselor moleculare. Aceste două tehnici, de obicei concordă bine. Determinarea constantei de transfer către solvent prin această metodă este destul de comodă pentru aplicaţii practice. Măsurarea concentraţiei agentului de transfer se poate realiza prin titrare directă sau fotocolorimetric. În multe cazuri excesul de agent S a fost determinat cu ajutorul atomilor marcaţi.

În cazul utilizării drept agenţi de transfer a mercaptanilor agentul nereacţionat se determină uşor prin metoda titrării ampelometrice cu azotat de argint. Introducerea în mercaptan a sulfului marcat S^{35} dă o posibilitate dozării cantitative a resturilor agentului de transfer fixat la polimer.

Pentru determinarea constantei de transfer prin intermediul monomerului, reacţia se efectuează în absenţa solvenţilor (în masă). Dacă transferul de lanţ prin intermediul iniţiatorului şi polimerului nu se manifestă, constantele de transfer către monomer şi solvent (C_m şi C_s) se pot găsi din ecuaţia:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1/2(1+\lambda)k_3}{k_2^2} \frac{v}{[M]^2} + C_m \qquad [2—417]$$

Dependenţa directă $1/\overline{GP} - v[M]^2$ determină pe axa $1/\overline{GP}$ o tăietură egală cu C_m. În figura 74 este redată o asemenea dependenţă pentru polimerizarea metacrilatului de metil.

De cele mai multe ori transferul către iniţiator şi polimer pot fi neglijate întrucît concentraţia iniţiatorilor este foarte mică, iar procesul se studiază la grade mici de transformare a monomerilor în polimer.

Există iniţiatori, de natura azonitrililor care practic nu participă la reacţiile de transfer. Alţi agenţi de natura compuşilor peroxidici dimpotrivă manifestă tendinţă pronunţată de a favoriza acest tip de reac-

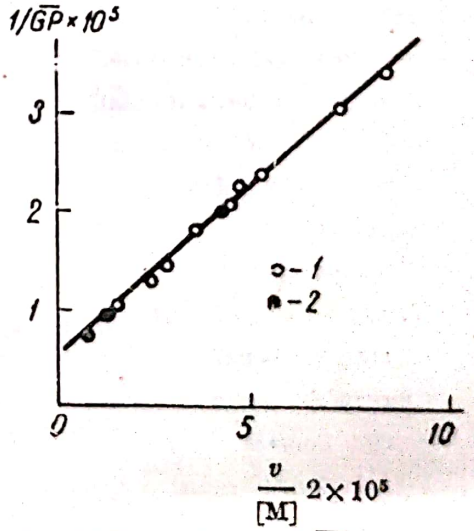


Fig. 74 Dependenţa $1/\overline{GP}$ de $v/[M]^2$ pentru polimerizarea metacrilatului de metil, la temperatura de 50°C: 1) în prezenţa dinitrilului acidului azoizobutiric; 2) fotoiniţiere [70]

ţie, de aceea utilizarea lor nu este recomandabilă, atunci cînd se studiază transferul de lanţ provocat de un alt agent.

Procesele de transfer prin intermediul polimerului capătă însemnătate din ce în ce mai mare pe măsura creşterii concentraţiei compusului macromolecular în sistem. Pentru determinarea ramificării polimerilor şi constantelor corespunzătoare de transfer prin intermediul polimerului se utilizează adesea metoda analizei grupelor finale.

Unele valori pentru diferitele constante de transfer sînt cuprinse în tabelele 98—101.

Tabela 98

Constantele de transfer de lanţ prin intermediul radicalilor polistireniei [466] (temperatura 60 °C)

Compusul	$C_s \cdot 10^5$	$E_s - E_2^*$
Ciclohexan	0,24	13,4
Benzen	0,18	14,8
Toluen	1,25	10,1
Etilbenzen	6,7	5,5
Izopropilbenzen	8,2	5,5
Terţiar-butilbenzen	0,6	13,7
Decalină	4	—
Difenilmetan	23	3,7
Trifenilmetan	35	5,1
Fluoren	750	3,1
Pentafeniletan	200000	—
n-Butilclorură normală	0,4	—
Bromură de butil normală	0,6	—
Iodură de butil normală	18,5	—
Clorură de metilen	1,5	—
Cloroform	5	—
Tetraclorură de carbon	920	—
Tetrabromură de carbon	136000	—
Clorură de benzil	15,6	—
Clorură de benzal	500	
Triclor benzen	575	
n-Dodecilmercaptan	19	
Terţiar-butilmercaptan	3,6	
Tioglicolat de etil	58	
n-Butilmercaptan	22	

Tabela 99

Constantele de transfer prin intermediul radicalilor de poli(metacrilat de metil) [466]

Compusul	$C \cdot 10^6$
La temperatura de 60°C :	
n-butilmercaptan	0,67
i-propilmercaptan	0,38
Glicolat de etil	0,63
Benzotiol	2,7
La temperatura de 80°C :	
Benzen	0,75
Terţiar-butil benzen	2,60
Toluen	5,25
Etil benzen	13,5
i-propilbenzen	19,0
Clorbenzen	2,0
Metilcloroform	6,0
Cloroform	14,0
Tetraclorură de carbon	23,9
Clorură de butil	12,0

Tabela 100

Constantele de transfer pentru sistemul monomer-solvent la temperatura de 60°C [466]

Solventul	Constanta de transfer de lanţ				
	Stiren	Metacrilat de metil	Nitril acrilic	Acrilat de metil	Acetat de vinil
Benzen	0,018	0,075	2,46	0,045	3
Toluen	0,125	0,525	5,83	2,7	21
Etil benzen	0,67	1,35	35,7	—	55
Tetraclorură de carbon	90	2,4	0,85	1,26	10^4
Tetrabromură de carbon	$13,6 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$	—	$4,1 \cdot 10^3$	$40 \cdot 10^4$
n-Butilmercaptan	$22 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^3$	—	$1,69 \cdot 10^4$	$48 \cdot 10^4$

Tabela 101

Constantele de autotransfer [466]

Monomerul	T°C	$C_m \cdot 10^4$
Stiren	60	0,60
Metacrilat de metil	60	0,1 ; 0,5 ; 0,07
Acrilat de metil	60	0,07 — 0,4
Clorură de vinil	60	0,2
Acetat de vinil	60	20
Acetat de alil	80	700
Clorură de alil	80	1600

Scanned with OKEN Scanner

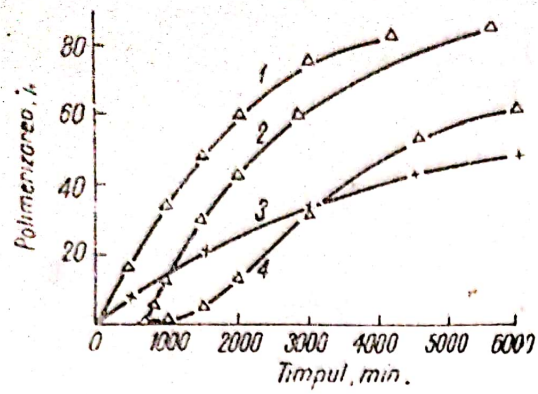


Fig. 75 Inhibarea polimerizării stirenului; 1) fără adaus; 2) cu 0,1% benzochinonă; 3) cu 0,5% nitrobenzen; 4) cu 0,2% nitrobenzen [508]

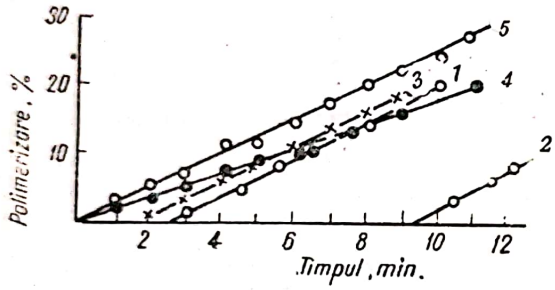


Fig. 76 Influenţa diferitelor chinone asupra polimerizării stirenului în absenţa oxigenului: 1) benzochinonă (0,07 mol %); 2) benzochinonă (0,09 mol %); 3) naftochinonă (0,01 mol %); 4) antrachinonă (0,2 mol %); 5) fără inhibitor [509]

În cadrul studiului transferului de lanţ s-a presupus că regenerarea catenei este completă, deci că radicalii formaţi din moleculele agentului de transfer, interacţionează cu molecula monomerului conform schemei [2—404]. În alte cazuri însă substanţa S nu permite reiniţierea completă a lanţului cinetic, îndeplinind rol de inhibitor.

Poate fi reprezentat un număr mare de reacţii care conduc la scăderea vitezei de polimerizare. Agentul de inhibare poate reacţiona cu radicalii formînd produse inactive, sau radicali puţin activi — care sau sînt cu totul incapabili de a iniţia şi conduce creşterea lanţurilor, sau manifestă o capacitate de reacţie mult scăzută comparativ cu a radicalilor iniţiali. Prin interacţiunea radicalilor cu substanţele inhibitoare ce nu prezintă caracter radicalic, este posibilă formarea de noi radicali ce dispar în reacţii de întrerupere, interacţiune cu monomerul, sau transfer de lanţ realizat prin intermediul unor substanţe aflate în mediul de reacţie. Ca urmare în sistem pot apare fie produse stabile, fie particule active capabile să ia parte la reacţii ulterioare.

Polimerizarea cu inhibitori eficienţi se caracterizează prin existenţa perioadelor de inducţie, în timpul cărora reacţia practic nu se produce. În prezenţa agenţilor de inhibare mai puţin eficaci (întîrzietorilor) polimerizarea decurge practic continuu, dar cu viteze mult mai mici decît în absenţa lor. În figurile 75, 76 sînt reprezentate curbele cinetice ale polimerizării stirenului cu diferiţi inhibitori.

Din punct de vedere cinetic, într-o primă aproximaţie, se poate considera că inhibitorul sau întîrzietorul participă la reacţia de creştere prin intermediul unor radicali liberi ce reacţionează cu monomerul [352], [510], deci:

radical în creştere + inhibitor → produs nereactiv

$$-\frac{d[RM\cdot]}{dt} = -\frac{d[I]}{dt} = k_{2i}[RM\cdot][I] \qquad [2-418]$$

unde [I] este concentraţia inhibitorului; k_{2i} — constanta procesului de inhibare.

Printr-o întrerupere bimoleculară, macroradicalii în creştere se transformă în polimer inactiv:

$$-\frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_3[RM\cdot]^2$$

Dacă viteza reacţiei de inhibare este mult mai mare decît cea de întrerupere, ea se poate exprima prin:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{2i}}\frac{[M]}{[I]} \qquad [2-419]$$

iar masa moleculară:

$$\overline{M}_n = \frac{k_2}{k_{2i}}\frac{[M]}{[I]} \qquad [2-420]$$

Deci valorile relative ale lui $k_2[M]$ şi $k_{2i}[I]$, determină inhibarea, care impune condiţia:

$$k_{2i}[I] \gg k_2[M] \qquad [2-421]$$

sau pentru întîrziere:

$$k_2[M] \simeq k_{2i}[I] \qquad [2-422]$$

Reacţia între radicalul liber [RM·] şi inhibitorul [I] trebuie să producă un radical liber, exceptînd cazul cînd însuşi I posedă un electron neîmperecheat. În schema cinetică prezentată se presupune că rezultatul reacţiei de inhibare este o specie nereactivă nu un radical liber stabil. Această condiţie nu este însă riguros şi cu obligativitate respectată. Radicalul format, poate fi inactiv faţă de monomer, dar nu şi faţă de un macroradical liber în creştere [RM·].

S. G. Foord [353] şi G. Goldfinger, S. Skeist şi H. Mark [511] au arătat că în prezenţa unui inhibitor, menţinîndu-se condiţiile de polimerizare, iniţial nu se produce o reacţie măsurabilă. Durata perioadei de inducţie, ce se instaurează, este proporţională cu concentraţia iniţială a inhibitorului introdus. Ţinînd seama de ecuaţiile deja exprimate în cazul inhibării, pentru viteza iniţială de consum a inhibitorului se poate scrie:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_{2i}[R\cdot][M] \qquad [2-423]$$

prin integrarea acestei ecuaţii, se obţine:

$$[I]_t = [I]_0 - k_{2i}[R\cdot][M\cdot]_i \qquad [2-424]$$

unde: $[I]_t$ şi $[I]_0$ reprezintă concentraţia inhibitorului la durata t şi $t=0$. La sfîrşitul reacţiei de inhibare, concentraţia inhibitorului se reduce la o valoare atît de mică încît $k_{2i}[M]$ devine comparabilă cu $k_2[M]$, constatîndu-se o creştere gradată a vitezei de polimerizare. În timpul perioadei de acţiune a inhibitorului, atît viteza de polimerizare cît şi masa moleculară sînt însă mult micşorate.

Scanned with OKEN Scanner

G. V. Schulz și M. Strassberger [512] au stabilit o serie de relații empirice pentru viteza de polimerizare inhibată și neinhibată, cît și pentru concentrația inhibitorului. Dacă se consideră că întreruperea este monomoleculară, caracterizată printr-o constantă k_3, ea poate fi definită prin:

$$-\frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_3\,[RM\cdot] \qquad [2-425]$$

ecuație cu ajutorul căreia se obține un coeficient Q_r definit prin:

$$Q_r = \frac{\text{viteza inhibată}}{\text{viteza neinhibată}} = \frac{1}{1+\frac{k_{2i}}{k_3}[I]} \qquad [2-426]$$

notînd $k_{2i}/k_3 = k$, rezultă pentru Q_r:

$$Q_r = \frac{1}{1+k[I]} \qquad [2-427]$$

Se pot distinge două cazuri limită:

— Cînd valoarea lui k este mare, inhibitorul este eliminat încă din primele stadii ale reacției, viteza revenind la valoarea corespunzătoare absenței inhibitorului;

— Cînd valoarea lui k este mică, [I] trebuie să fie mare pentru ca efectul de inhibare să fie observabil. Inhibitorul, în acest caz reduce tot timpul viteza de reacție, reducere ce poate continua și după dispariția sa.

În concluzie, efectul produs de un inhibitor depinde de vitezele relative ale diferitelor faze ale reacțiilor elementare.

H. W. Melville și W. F. Watson [513] tratează inhibitorul ca un *comonomer*, căruia îi aplică teoria copolimerizării. Dacă speciile întrerupte prin intermediul inhibitorilor sînt în întregime nereactive, viteza de polimerizare devine proporțională cu viteza de inițiere a lanțului. Pe de altă parte, dacă speciile inhibate sînt capabile de întrerupere, fixîndu-se la un radical liber, dependența vitezei de polimerizare de rădăcina pătrată a concentrației macroradicalilor, se menține. Acești autori, iau în considerare cinci tipuri de reacții: 1) suprimarea completă a promotorilor; 2) o reacție concurentă între inhibare și întîrziere, reprezentînd concurența monomerului și inhibitorului pentru macroradicalii în creștere; 3) întîrzierea, realizată prin suprimarea parțială a procesului de inițiere a lanțului; 4) o reacție similară cu 2, cu deosebirea că lanțul încheindu-se cu un radical, este capabil să reacționeze cu un macroradical în creștere și în sfîrșit, ultimul tip 5) constînd în sisteme similare cu 2 și 4, dar diferind de acestea prin faptul că monomerul poate adiționa cu dificultate la un lanț inițiator.

În cazul polimerizării de tip monoradicalic, inițiată printr-un peroxid, expresia finală a vitezei de reacție se reduce la ecuația [2—428] similară ecuației [2—427], în care k este o funcție a vitezei de polimerizare:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{1+k[I]} \qquad [2-428]$$

În literatura de specialitate există numeroase date privind studiul inhibării, lucrările lui H. W. Melville și W. F. Waston prezentînd o analiză generalizată a acestui domeniu.

2.5.7.6. Influența presiunii și temperaturii asupra cineticii polimerizării radicalice

Efectele presiunilor mari. În cazul reacțiilor simple *variația vitezei cu presiunea* este dată de ecuația:

$$\frac{d(\ln k)}{dp} = \frac{\Delta v^*}{RT} \qquad [2-429]$$

unde k— constanta vitezei de reacție; Δv^*— diferența dintre volumul parțial molar al stării de tranziție și al reactanților.

Viteza termică de disociere a inițiatorilor este deci mai mică la presiuni mari, căci un asemenea proces implică, datorită comprimării, creșterea energiei de valență (fig. 77) și valori pozitive pentru Δv^*.

Reacțiile de propagare sînt asociate cu valoarea concentrației în monomer. Atît creșterea cît și întreruperea prezintă valori negative pentru Δv^*, deci vitezele corespunzătoare trebuie să crească cu presiunea. De fapt $\Delta v^*/RT$, reprezintă o mărime compusă la care participă reacțiile de inițiere, creștere și întrerupere. Pentru a clarifica modul în care influențează presiunea asupra vitezei totale de polimerizare, mărimea Δv^* trebuie separată în componente, corespunzătoare diferitelor etape ale procesului.

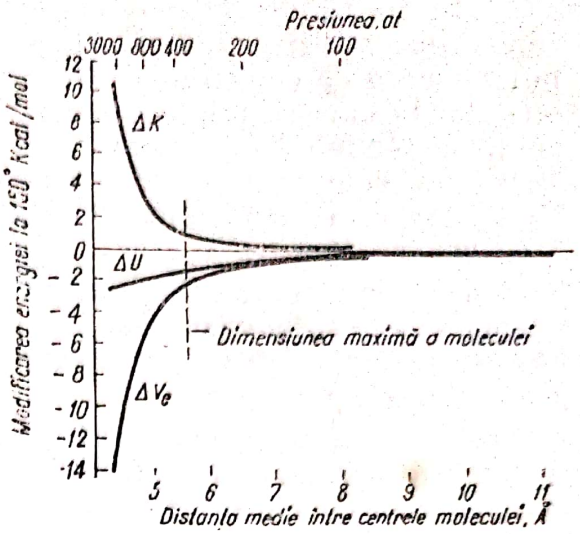


Fig. 77 Modificarea energiei în etenă sub influența comprimării la 150°C [514]:

$\Delta K^{*)} = 3\Delta pv - \Delta v$; $\Delta v_e^{**} = 2\Delta v - 3\Delta pv$

* Variația energiei cinetice;
** Variația energiei potențiale

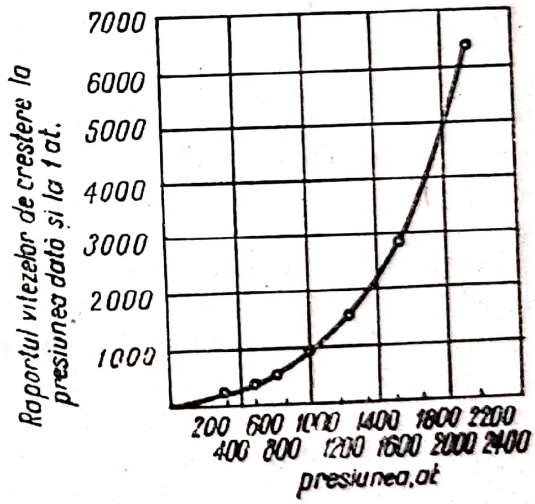


Fig. 78 Influența presiunii etenei asupra vitezei de creștere a lanțului [514]

Monomerul a cărui polimerizare radicalică este în cea mai mare măsură influențată de presiune este etena gazoasă (fig. 78).

Procesul de polimerizare sub presiune prezintă un interes deosebit nu numai sub aspect științific, dar și pentru aplicații. Metoda polimerizării sub presiune a căpătat un caracter industrial, permițînd obținerea unor compuși, care pe altă cale se obțin destul de greu.

Scanned with OKEN Scanner

Studii cu privire la accelerarea procesului de polimerizare prin utilizarea concomitentă a presiunii și temperaturii, au fost efectuate de un număr mare de cercetători [515—525]. Ele au avut drept scop elucidarea modului în care se produce variația masei moleculare cu presiunea, (temperatura rămînînd constantă), creșterea vitezei de polimerizare, influența diferitelor componente ale amestecului de reacție (inițiatori, inhibitori, etc.), comportarea monomerilor care în condiții normale nu polimerizează. G. Tamman și A. Pape [515] au studiat influența presiunii pînă la 3000 at, în intervalul de temperaturi 0—40 °C, asupra vitezei de polimerizare a stirenului, izoprenului, acetatului de vinil, dimetilbutadienei, indenului. Influența presiunii este evidentă, polimerizarea încetînd la temperaturi mult mai joase.

Creșterea valorilor constantei vitezei de polimerizare s-a semnalat în cazul polimerizării stirenului [516—518] și α-metilstirenului [519]. La cele mai mari presiuni experimentale, depășind 7 000 at, utilizate la polimerizarea α — metilstirenului s-a remarcat un efect de reducere a constantei vitezei de polimerizare, care s-ar putea explica fie prin influența crescîndă a vîscozității mediului, sau a separării de faze.

Ar fi de așteptat, ca sub influența presiunilor indicate să se producă o reducere simultană a vitezei de inițiere și a creșterii gradului de polimerizare. Totuși în reacția de polimerizare a stirenului F. M. Merret și G. R. W. Norrish [516] au găsit că la valori mari ale presiunii, gradul mediu de polimerizare, tinde către o anumită limită, efect atribuit intensificării în aceste condiții a reacțiilor de transfer.

Alte efecte ale presiunii, constante în polimerizarea radicalică sînt scăderea valorii exponenților inițiatorului de la 0,5 la 0,40 — 0,45, pusă pe seama intensificării la 4000 — 8000 at a reacției de întrerupere prin radicali primari [516—518]; modificarea vitezei de reacție a unor agenți de transfer și inhibare [518, 521]; în sfîrșit s-a urmărit efectul presiunii asupra temperaturii „de nivel maxim" găsindu-se o dependență liniară la 61 °C și 1 atm și la 171 °C și 6480 at în cazul α—metilstirenului [517].

Efectul temperaturilor de „nivel maxim" sau „de plafon". Încă înainte de 1938, R. D. Snow și F. E. Frey [526] au arătat că reacția de copolimerizare a alchenelor inferioare cu SO_2, ar trebui să se limiteze la anumite valori ale temperaturii pe care ei le-au denumit „de plafon". Acestea depind de natura chimică a olefinei și sînt independente de sistemele catalitice (pentru propilenă 87—89 °C, 1—butenă 63—66 °C, *i*—butilenă 4—5 °C). În aceste condiții conversia nu este completă, ci se instaurează un echilibru determinat de concentrația monomerului ce depinde exclusiv de temperatură [527].

F. S. Dainton și K. J. Ivin [528], au arătat că temperaturile „de plafon" și deviațiile de la comportarea cinetică normală a sistemelor de tip olefină—SO_2, pot fi explicate pornind de la *reacția de depropagare*, care pentru un singur monomer poate fi exprimată prin:

$$R_n^{\cdot} \rightarrow R_{n-1}^{\cdot} + M \qquad [2-430]$$

Deoarece energia de activare a acestui proces este mai mare decît cea necesară propagării, reacţia inversă devine mai importantă la temperaturi ridicate. Temperatura „de plafon" sau limită, reprezintă temperatura la care vitezele de propagare şi depropagare sînt egale, iar viteza polimerizării este dată de:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[R^\cdot][M] - k_d[R^\cdot] \qquad [2-431]$$

unde k_d — constanta vitezei de depropagare, este nulă. Din ecuaţiile caracterizînd cele două viteze, ce conţin constantele corespunzătoare rezultă:

$$T_e = \frac{E_2 - E_d}{\Delta S_2^{\neq} - \Delta S_d^{\neq} + R\ln[M]} = \frac{\Delta H}{\Delta S_0 + R\ln[M]} \qquad [2-432]$$

unde T_e — temperatura de plafon sau limită; $\Delta S^{\neq}$ şi E, respectiv entropiile şi energiile de activare, ΔS_0 — variaţia entropiei standard în timpul polimerizării; ΔH — căldura reacţiei de propagare.

Această relaţie termodinamică arată că temperatura limită este independentă de numărul şi tipul centrilor activi, dar dependentă de natura şi concentraţia monomerului [528].

Atunci cînd temperatura de polimerizare tinde către temperatura „de plafon", atît viteza cît şi gradul de polimerizare scad către zero, iar concentraţia monomerului, în echilibru cu cea a polimerului, creşte. Aceste observaţii, permit estimarea temperaturilor limită, care în cazul monomerilor vinilici simpli, depăşesc domeniul normal al temperaturilor de polimerizare. Temperaturile limită mici, se asociază de obicei cu călduri mici de polimerizare. α—metilstirenul, pentru care căldura de polimerizare este de numai —9 Kcal/mol, are o temperatură limită de aproximativ 60 °C [519 — 521]. Aceasta este cauza, pentru care mult timp, s-a considerat că acest monomer este nepolimerizabil, el putînd fi de fapt polimerizat la temperaturi scăzute.

2.5.7.7. Distribuţia maselor moleculare în polimerizarea radicalică

În toate cazurile polimerizării radicalice, macroradicalii în creştere suferă o serie de reacţii ce succed formarea lor şi anume: propagare, transfer, întrerupere. Ordinea acestor reacţii diferă şi ca atare fiecare polimer se va caracteriza printr-o distribuţie proprie a maselor moleculare. Distribuţia momentană este determinată de cinetica reacţiei, de condiţiile concrete de lucru.

O discuţie detaliată a calculului distribuţiei teoretice, aplicabilă la polimerizarea vinilică, a fost efectuată de către C. H. Bamford şi colab. [49, 450].

Dacă se consideră al n-lea moment al distribuției, polimerul Q_n poate fi reprezentat prin:

$$Q_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r] \qquad [2-433]$$

unde $[P_r]$ este concentrația moleculelor de polimer ce conțin r unități structurale. Gradele de polimerizare *mediu numeric* și *mediu gravimetric* sînt redate prin ecuațiile:

$$\bar{r} = \sum_r r[P_r] / \sum_r [P_r] = Q_1/Q_0 \qquad [2-434]$$

$$\bar{r}_w = \sum_r r^2[P_r] / \sum_r r[P_r] = Q_2/Q_1 \qquad [2-435]$$

Ecuații similare se pot scrie și pentru alți termeni.

Luînd în considerare ecuațiile chimice care definesc starea staționară și presupunînd că fiecare macroradical suferă preferențial reacția de creștere și nu cea de transfer sau întrerupere, că terminarea lanțului cinetic într-un proces în care toate concentrațiile reactanților rămîn constante se produce prin disproporționare, transferul avînd loc către un singur substrat S (acesta fiind monomerul), se poate exprima probabilitatea ξ de forma:

$$\xi = k_2[\mathrm{M}] / \{k_2[\mathrm{M}] + k_{2ts}[S] + (v_1 k_{3_1})^{1/2}\} \qquad [2-436]$$

în care [M] și [S] sînt concentrațiile monomerului și agentului de transfer. Se poate scrie că probabilitatea unui radical inițial de a se transforma într-un polimer cu r unități, este:

$$P_r = \xi^{(r-1)}(1 - \xi) \qquad [2-437]$$

Gradul de polimerizare mediu numeric este redat prin:

$$\bar{r} = \overline{GP}_n = \sum_{r=1}^{\infty} r P_r = 1/(1 - \xi) \qquad [2-438]$$

sau în funcție de constantele vitezelor de reacție:

$$\bar{r} = \{k_2[\mathrm{M}] + k_{2ts}[\mathrm{S}] + (v_1 k_{3_1})^{1/2}\} / \{k_{2ts}[\mathrm{S}] + (v_1 k_{3_1})^{1/2}\} \qquad [2-439]$$

care pentru lanțuri lungi, se reduce la:

$$\bar{r} = k_2[\mathrm{M}] / \{k_{2ts}[\mathrm{S}] + (v_1 k_{3_1})^{1/2}\} \qquad [2-440]$$

Dacă o concentrație ΔM a monomerului s-a transformat în polimer, concentrația în lanțuri de lungime r va fi dată de $\Delta MP_r/r$ sau:

$$[\mathrm{P}_r] = \Delta M \xi^{(r-1)}(1 - \xi)^2 \qquad [2-441]$$

Ecuația [2—441] descrie frecvența distribuției fracțiunii r în polimer, deci permite determinarea numărului de macromolecule caracterizate prin aceeași lungime.

Scanned with OKEN Scanner

Fracţiunea în greutate a polimerului wr, constituită din molecule caracterizate printr-o mărime dată, se poate exprima prin relaţia:

$$wr = r[P_r]/\Delta M = r\xi^{(r-1)}(1-\xi)^2 \quad [2-442]$$

În acest caz calculăm gradul de polimerizare gravimetric prin:

$$\bar{r}_w = \overline{GP}_w = (1+\xi)/(1-\xi) \quad [2-443]$$

La macromoleculele cu grad de polimerizare mare ξ se apropie de unitate şi printr-o bună aproximaţie se obţine ecuaţia:

$$\bar{r}_w = 2/(1-\xi) = 2\bar{r} \quad [2-444]$$

sau

$$\overline{GP}_w = \overline{2GP}_n \quad [2-445]$$

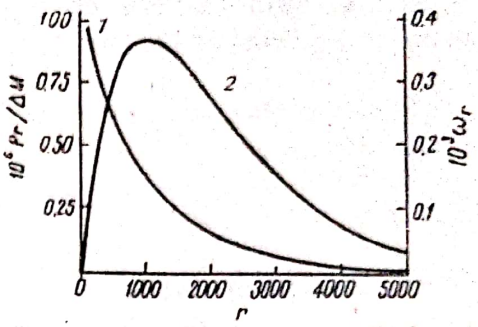


Fig. 79 Distribuţia numerică şi gravimetrică în cazul polimerizării la concentraţie constantă a monomerului şi iniţiere prin monoradicali; întreruperea prin disproporţionare; calculată cu ecuaţiile [2—444] şi [2—445], considerînd că $\bar{r} = 1000$; 1) distribuţie numerică; 2) gravimetrică [450]

O caracteristică a acestui tip de distribuţie este că $[P_r]$ scade monoton, în timp ce r creşte întrucît ξ are o valoare mai mică decît unitatea. În consecinţă, lanţurile scurte vor fi predominate. Acestea însă prezintă o influenţă neglijabilă asupra greutăţii fracţiunii care creşte în funcţie de r atingînd un maximum în apropiere de $\bar{r}$, după care scade pe măsura creşterii lui $\bar{r}$, prezentînd un punct de inflexiune în apropiere de $\bar{r}_w$ (fig. 79, 80).

Acest tip de distribuţie, poartă denumirea de *distribuţie de cea mai mare probabilitate* şi are numeroase aplicaţii.

Aceleaşi rezultate se obţin şi prin aplicarea unui mod de tratare mai general cînd întreruperea poate decurge şi prin combinare, iar concentraţia monomerului poate varia în timpul reacţiei [450, 529].

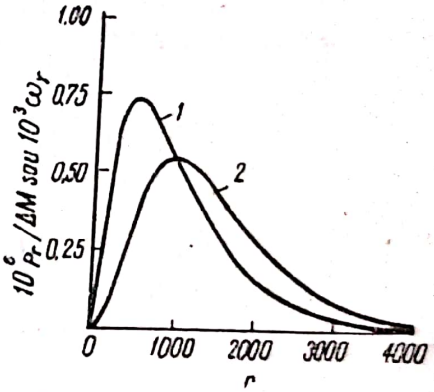


Fig. 80 Distribuţia numerică şi gravimetrică în cazul polimerizării la concentraţie constantă a monomerului şi iniţiere prin biradicali; întrerupere prin disproporţionare; transferul de lanţ lipseşte; pentru $\bar{r} = 1000$ [450]

Plecînd de la o schemă cinetică care include atît transferul către monomer cît şi pentru un alt substrat S (constantele de viteză corespunzătoare fiind: k_{2tm} şi k_{2ts}), iar întreruperea decurgînd atît prin disproporţionare cît şi prin combinare, concentraţia tuturor reactanţilor fiind menţinută constantă, se poate scrie ecuaţia generală care dă distribuţia maselor moleculare:

$$[P_r] = \frac{\Delta M}{k_2 M}(1-\xi)^{\xi(r-1)} k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + \left(\frac{v_1}{k_{3_1}+k_{3_2}}\right)^{1/2} \times$$

$$\times \left[\frac{(r-1)k_{3a}(k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + \{(k_{3_1}+k_{3_2})^{1/2} + k_{3_1}\})}{2k_2[M]}\right] \quad [2-446]$$

Atunci cînd întreruperea decurge numai prin disproporţionare această ecuaţie se reduce la [2—447], iar în cazul exclusiv al combinării devine:

$$[P_r] = \frac{\Delta M}{k_2 M}\left[(1+\xi)^{\xi(r-1)}[k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + (r-1)(v_1 k_{3_2})^{1/2} \times \right.$$
$$\left. \times \frac{\{k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + (v_1 k_{3_2})^{1/2}\}}{2k_2[M]}\right] \qquad [2-447]$$

Momentele distribuţiei pot fi calculate. Cînd reacţia de transfer de lanţ către monomer sau S lipseşte, ecuaţia [2—447] devine:

$$\bar{r}_w = 1{,}5\bar{r} \qquad [2-448]$$

cînd macromoleculele sînt suficient de lungi se poate scrie:

$$[P_r] = \frac{4\Delta M}{\bar{r}^3} = re^{-2r/\bar{r}} \qquad [2-449]$$

Din compararea ecuaţiilor [2—445] şi [2—448] rezultă că distribuţia obţinută atunci cînd întreruperea decurge prin combinare este mai restrînsă decît cea de cea mai mare probabilitate. Introducerea procesului de transfer, cînd întreruperea decurge prin combinare, determină o lărgire a distribuţiei. Moleculele de polimer formate, urmare a transferului, prezintă distribuţia cea mai probabilă, în timp ce cele obţinute prin întrerupere bimoleculară, se caracterizează printr-o distribuţie mai restrînsă. Distribuţia totală este dată de suma acestor două tipuri de distribuţie.

În concluzie se poate spune că deşi rezultă expresii complicate pentru calculul distribuţiei moleculare, ea poate fi totuşi obţinută pentru cazurile cele mai diferite — cînd întreruperea apare fie prin combinare, fie prin disproporţionare, cînd concentraţia monomerului variază, sau cînd viteza iniţierii este de ordinul doi [450]. Eventuale schimbări în concentraţia reactanţilor, produc modificarea factorului ξ.

În consecinţă, distribuţia rezultată va reprezenta suprapunerea unei serii de distribuţii instantanee, fiind mai largă decît cea corespunzătoare unei singure valori a lui ξ.

C. H. Bamford [530], a putut calcula distribuţia caracteristică unui proces bazat pe utilizarea rapidă a iniţiatorului, întreruperea avînd loc atît prin combinare, cît şi prin disproporţionare, în prezenţa sau absenţa unei reacţii de transfer. El a determinat factorii de corecţie ce permit calculul valorilor $k_2/k_3^{1/2}$ din media vitezei de polimerizare şi a masei moleculare medii a polimerului astfel obţinut.

2.5.7.8. Cinetica polimerizării la grade mari de conversie [70, 531, 532]

Polimerizarea la grade mari de conversie nu reprezintă o excepţie a polimerizării radicalice înlănţuite, totuşi formarea polimerului în acest caz decurge în condiţii specifice: mediul în care apar catenele macromolecu-

lare este caracterizat prin vîscozitate avansată, prin concentraţii mari în polimer. Pe măsura desfăşurării procesului, vîscozitatea masei monomer-polimer variază puternic.

Particularităţile polimerizării la grade mari de conversie privesc în principal faptul că cerinţele regimului staţionar nu pot fi îndeplinite ; mai mult în numeroase cazuri, polimerizarea în medii extrem de vîscoase nu atinge nici cel puţin starea pseudostaţionară. Din acest motiv, teoria generală a polimerizării radicalice, întemeiată pentru reacţii ce decurg cu grade mici de transformare, nu este valabilă pentru polimerizarea cu conversii mari.

Conform teoriei generale, viteza de polimerizare este de ordinul I, în raport cu monomerul, ceea ce înseamnă că această mărime se anihilează pe măsura trecerii monomerului în polimer. Totuşi în numeroase cazuri viteza de polimerizare nu numai că nu se micşorează pe măsura creşterii conversiei, ci dimpotrivă. Acest fenomen, a fost iniţial explicat de către R. Norrish, prin controlul reacţiei de întrerupere, efectuat de către procesul de difuzie, [533, 534].

Descrierea cinetică a acestui tip de polimerizare cunoaşte mari dificultăţi întrucît toţi parametrii pot deveni variabili. În genere se consideră, că pînă la grade de transformare, ce permit instaurarea regimului staţionar, polimerizarea la grade mari de conversie poate fi descrisă cantitativ, luînd în considerare variaţia parametrilor cinetici. Pentru conversii la care staţionaritatea sau pseudostaţionaritatea nu se mai respectă se pot efectua doar calcule orientative.

În condiţiile polimerizării cu grade mari de conversie, simplificările propuse pentru gradele mici de transformare, nu mai sînt valabile, şi în acest caz se pot face doar prezumţii ce permit obţinerea unor informaţii cinetice importante privind polimerizarea.

În medii vîscoase, rolul proceselor de difuzie creşte foarte mult şi acestea pot limita nu numai reacţiile de întrerupere şi iniţiere, dar şi alte acte elementare.

Efectul de gel. Încă în jurul anului 1930, s-a remarcat că polimerizarea în masă a anumitor monomeri vinilici, este caracterizată prin scăderea puternică a vitezei de reacţie pe anumite stadii de transformare a monomerului în polimer, care ulterior a fost intens cercetat [70], [288], [333], [450], [466], [506], [533], [534], [535—543]. Acest fenomen a fost clarificat de către E. Trommsdorff şi a primit denumirea de *„efect de gel"* sau *„efect Trommsdorff"*. S-a dovedit, că forma curbelor cinetice ale polimerizării însoţită de autoaccelerare este determinată de natura monomerului, concentraţia iniţiatorului şi în genere de condiţiile în care se desfăşoară procesul.

Primele încercări de a elucida acest efect plecau de la *ipoteza neizotermicităţii procesului*, presupunînd că pe măsura avansării polimerizării, căldura degajată încălzeşte masa monomer-polimer. [534, 539]. Apoi s-a enunţat ideea că autoaccelerarea este un rezultat al limitării vitezei reacţiei de întrerupere, k_3 [539]. S-a arătat astfel, că ridicarea concentraţiei iniţiatorului în cazul polimerizării metacrilatului de metil, deplasează începutul

autoaccelerării, în domeniul gradelor mari de conversie. Un efect analog produce şi creşterea temperaturii. Deoarece, atît mărirea concentraţiei iniţiatorului, cît şi ridicarea temperaturii, favorizează diminuarea masei moleculare a polimerului şi respectiv a viscozităţii mediului, rezultă că modificarea constantei k_3 este legată de creşterea vîscozităţii. În adevăr, s-a putut dovedi că în sistemele caracterizate prin vîscozităţi reduse efectul de autoaccelerare este minim, iar valoarea maselor moleculare creşte prin creşterea vîscozităţii [534, 543]. G. V. Schulz şi G. Karboth, cercetînd polimerizarea metacrilatului de metil în prezenţa peroxidului de benzoil, în condiţiile modificării concentraţiei iniţiatorului arată că viteza maximă de reacţie în faza în care se manifestă „efectul de gel" este proporţională cu viteza iniţială.

E. Trommsdorff şi colab. [541] demonstrează că introducerea poli(metacrilatului de metil) în monomer, favorizează apariţia autoacceleării chiar în primele momente ale reacţiei. De asemenea, ei spun că, în condiţiile răcirii brusce a sistemului la —20 °C în fază de gel şi reîncălzirii sale la temperatura de polimerizare, viteza de reacţie redevine egală cu cea de la care s-a plecat — concluzie, ce reprezintă o nouă contribuţie la teoria generală a efectului de gel.

Pe de altă parte, se ştie, că viteza reacţiei de polimerizare este determinată de fapt, de viteza reacţiei de creştere, care la rîndul său suferă modificări în condiţiile variaţiei vîscozităţii mediului. Considerînd însă că dimensiunile moleculelor de monomer sînt mici în comparaţie cu ale macroradicalilor ce participă la întreruperea lanţului, se poate admite, că în domeniul conversiilor mici, constanta k_2 nu se modifică prin creşterea gradului de conversie, deci modificarea lui k_3 devine importantă abia la valori de 50—70% ale acestei mărimi.

Influenţa efectului de gel asupra polimerizării cîtorva monomeri rezultă din tabela 102.

Tabela 102

Efectul de gel în polimerizarea cîtorva monomeri [531]

Monomerul	Temperatura °C	Punctul de autoaccelerare %	$\frac{k_{2\,35\%}}{k_{2\,0\%}}$	$\frac{k_{3\,35\%}}{k_{3\,0\%}}$	Gradul de polimerizare iniţial *GP*
Acetat de vinil	25	>40	—	—	2400
Stiren	50	30	0,67	0,075	4000
Metacrilat de metil	30	15	1,12	0,0066	5000
Acrilat de metil	30	0	—	—	10000

2.5.7.9. Reacţiile elementare ale polimerizării la grade mari de conversie

Reacţia de creştere şi întrerupere a lanţului. La grade mari de transformare viteza de polimerizare a unui monomer oarecare, va depinde nu numai de viteza de iniţiere şi concentraţia monomerului, ci şi de cea a polimerului format, deci de vîscozitatea mediului.

Influenţa factorilor chimici şi de difuzie se explică în felul următor: numărul ciocnirilor a două molecule, în mediu lichid, este dat de ecuaţia:

$$N = 4\pi D_{AB} R_{AB} \qquad [2-450]$$

în care: N- numărul întîlnirilor a două molecule în mediu lichid; R_{AB} -suma razelor celor două molecule A şi B; D_{AB}- suma coeficienţilor de difuzie. Dacă se consideră $R_{AB} = 5 \cdot 10^{-8}$ cm, se obţine, pentru constanta vitezei în cazul cineticii controlate de difuzie, valoarea:

$$k_{dif} \cong 4 \cdot 10^{14} D_{AB}\, l \cdot mol^{-1} \cdot s \qquad [2-451]$$

Pentru micromoleculele organice $D_{AB} = 2 \cdot 10^{-5}$ cm$^2 \cdot$ s^{-1}, respectiv $k_{dif} \cong 10^{10}$ l $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ s^{-1}. Aproape toate reacţiile compuşilor micromoleculari, se caracterizează prin valori mult mai mici ale constantei de viteză; vitezele acestui tip de reacţii nu sînt limitate de procesul de difuzie, ci determinate de valoarea energiei de activare, respectiv a exponentului său.

În cazul reacţiei de creştere, la grade mici de conversie valoarea D din formula [2—451] este egală cu coeficientul de difuzie al monomerului, deci $D \cong 10^{-5}$, iar $k_{dif} \cong 10^9$. Astfel constantele vitezei de creştere prezintă valori de ordinul 10—10^3, ceea ce înseamnă că nu va fi influenţată de viteza de difuzie.

Pentru reacţia macroradicalilor, efectuată în scopul întreruperii, în acelaşi domeniu al conversiilor mici $D \cong 10^{-7}$ cm^2/s, respectiv $k_{dif} \cong 10^7$. Este de aşteptat ca reducerea relativ mică a coeficientului de difuzie (creşterea vîscozităţii mediului), să influenţeze constanta vitezei de întrerupere în sensul micşorării sale.

În tabela 103 se redau constantele de viteză ale cîtorva tipuri de reacţii însoţite de procese de difuzie.

Tabela 103

Compararea cîtorva reacţii organice în care sînt prezente procese de difuzie [70]

Tipul reacţiei	Constanta vitezei $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	D cm$^2 \cdot$s^{-1}	Procesul de difuzie
Reacţii între radicali	10^9	10^{-5}	Zahăr în apă
	10^7	10^{-7}	Macromolecule în soluţii diluate
	10^5	10^{-9}	Molecule mici în geluri concentrate
Radical + moleculă nesaturată	10^3	10^{-11}	Macromolecule în soluţii concentrate şi topituri
Radical + moleculă saturată	10^{-1}	10^{-15}	—
Reacţii organice obişnuite	10^{-3}	10^{-17}	Diferite corpuri solide şi sticloase

Pentru ca reacţiile de creştere să fie limitate de difuzie, este necesară scăderea coeficientului de difuzie pînă la 10^{-11} cm$^2 \cdot$ s^{-1} deci creşterea viscozităţii mediului, care va trebui, pe măsura scăderii gradului de transformare, să influenţeze pregnant constanta vitezei de întrerupere mult înainte de a produce modificarea corespunzătoare a constantelor de creştere şi transfer.

O tratare cinetică cantitativă a polimerizării la grade mari de conversie a fost efectuată de către G. N. Burnett şi colab. [544—547]. Ei admit că viteza creşterii numărului de macroradicali, este proporţională cu concentraţia polimerului format, începînd de la o anumită valoare a gradului de conversie. Deci:

$$\frac{d[R\cdot]}{dx} = C_1(x - x_1) \qquad [2-452]$$

în care: C_1- o constantă; x- gradul de transformare a monomerului în polimer; x_1- gradul critic de transformare, depinzînd de masa moleculară a polimerului format în stadiile incipiente ale procesului de polimerizare.

Prin integrare se obţine:

$$[R\cdot] - [R\cdot]_0 = \frac{1}{2} C_1(x - x_1)^2 \qquad [2-453]$$

unde $[R\cdot]_0$ valoarea $[R\cdot]$ la $x = x_1$. Ecuaţia [2—453], poate fi transcrisă sub forma:

$$\frac{[R\cdot]}{[R\cdot]_0} = 1 + C_1(x - x_1)^2 \qquad [2-454]$$

în care $C_1 = {}^1/_2 C_1(k_3/k_1)^{1/2}$; v_1-viteza de iniţiere ($v_1 = k_3[R\cdot]^2$). Admiţînd că valoarea concentraţiei monomerului în apropierea macroradicalilor, este constantă, în locul ecuaţiei [2—454] se poate scrie expresia:

$$(v_x/v_0 - 1)^{1/2} = C_1^{1/2}(x - x_1) \qquad [2-455]$$

în care v_x- viteza polimerizării la gradul de transformare x; v_0- viteza iniţială a polimerizării.

Din ecuaţia [2—455] rezultă, că în faza autoacceleării trebuie să existe o dependenţă liniară între $(v_x/v_0 - 1)^{1/2}$ şi x, tăietura dreptei pe abscisă reprezentînd x_1, iar panta sa corespunde valorii $C_1^{1/2}$. Ecuaţia [2—455] este valabilă numai pentru intervale limitate ale gradelor de conversie. La valori foarte mari ale acestora (50—60%) macroradicalii, devin inaccesibili moleculelor de monomer şi din punct de vedere cinetic ei dispar. În acest caz este justificată ecuaţia:

$$\frac{[R\cdot]}{[R\cdot]_0} = 1 + C_1(x - x_1)^2 - C_2(x - x_2)^2 \qquad [2-456]$$

unde x_2- a doua valoare critică a gradului de conversie.

Ecuaţia precedentă poate fi trecută sub forma:

$$[1 + C_1(x - x_1)^2 - v_x/v_0]^2 = C_2^{1/2}(x - x_2) \qquad [2-457]$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezultă, că trebuie să existe o dependenţă liniară între $[1 + C_1(x - x_1)^2 - v_x/v_0]^{1/2}$ şi x.

Presupunînd că valoarea concentraţiei radicalilor este proporţională cu cantitatea de monomer consumată de la începerea autoaccelerării, este corectă expresia:

$$[R\bullet] = C(x - b) \qquad [2-458]$$

unde C—constantă; x-gradul de transformare a monomerului; b—gradul de transformare la care începe autoaccelerarea. Exprimînd concentraţia monomerului în funcţie de gradul de transformare critic a, se poate scrie:

$$[M] = (a - x) \qquad (x < a) \qquad [2-459]$$

de unde

$$dx/dt = k_2C[(x - b)/(a - x)] \qquad [2-460]$$

această relaţie se obţine înlocuind egalităţile [2—458] şi [2—459] în expresia vitezei de reacţie. Integrarea sa conduce la:

$$[1/(a - b)]\ln[(x - b)/(a - x)] = k_2Ct + \alpha \qquad [2-461]$$

unde α—o constantă. Din ecuaţia [2—461] rezultă necesitatea dependenţei liniare a $[2{,}3/(a - b)]\log[(x - b)/(a - x)]$, de durată.

Discuţia prezentată, are însă un aspect calitativ, fiind bazată pe presupuneri empirice. Dacă se ia însă în considerare posibilitatea măsurării tuturor parametrilor cinetici ai polimerizării în medii vîscoase, apare perspectiva descrierii cantitative a polimerizării la grade mari de conversie.

Pînă în prezent, majoritatea studiilor efectuate în acest domeniu, neglijează o serie de factori, cum ar fi natura iniţiatorului, modificarea vitezei de iniţiere, sau a volumului sistemului de reacţie, în timpul polimerizării, în măsură să producă creşterea vîscozităţii mediului.

În literatura de specialitate se cunosc date cu privire la constantele vitezei de creştere şi întrerupere a lanţului (sau valori ale raportului k_2/k_3) pentru unii monomeri, a căror polimerizare s-a condus la grade mari de conversie (tabelele 104, 105). În figura 81 este reprezentată dependenţa vitezei de

Tabela 104

Dependenţa constantelor cinetice ale polimerizării acetatului de vinil de gradul de conversie, la temperatura de 25°C, fotoiniţiator dinitrilul acidului 1,1′ azodiciclohexilcarbonic [70].

Gradul de conversie al polimerizării %	k_2 $l \cdot mol^{-1}s$	$k_3 \cdot 10^5$ $l \cdot mol^{-1}s$	$k_2/k_3^{1/2}$	E_2 Kcal/mol	E_3 Kcal/mol
4	860	240,0	0,175	4,2	1,0
23	990	126,0	0,28	4,2	1,0
46	1070	90,0	0,36	3,6	3,4
57	238	6,7	0,29	8,6	11,8
65	30	1,15	0,09	11,4	13,0

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 105

Dependenţa constantelor cinetice ale polimerizării metacrilatului de metil la 32°C, fotosensibilizată de dinitrilul acidului 1,1'azodiciclohexilcarbonic [531]

Gradul de conversie al polimerizării %	Viteza %/h	Durata de existenţă a macroradicalilor s	$k_t/k_p \cdot 10^5$	$\frac{k_p}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$	$\frac{k_t}{l \cdot mol^{-1} s^{-1}}$
0	4,6	1,5	1,9	1,6	$5,7 \cdot 10^6$
15	5,8	3,0	4,9	69	$1,4 \cdot 10^6$
25	16,7	6,0	27,5	90	$3,5 \cdot 10^5$
35	33,0	12,0	110	96	$8,8 \cdot 10^4$

polimerizare de durata medie de existenţă a macroradicalilor, în timpul polimerizării, de gradul de transformare, iar în figura 82 relaţia dintre viteza de polimerizare şi gradul de conversie, la diferite temperaturi.

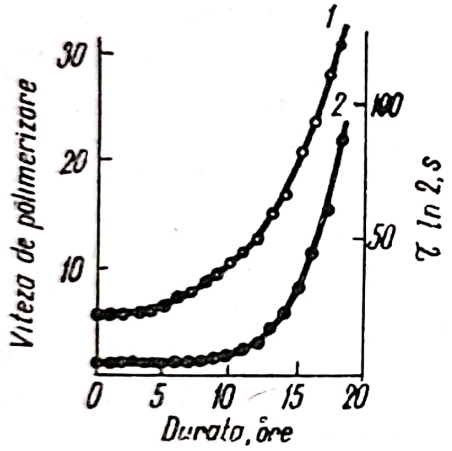


Fig. 81 Dependenţa vitezei de polimerizare (1) şi a timpului de existenţă a radicalilor (2) de durata de polimerizare [70]

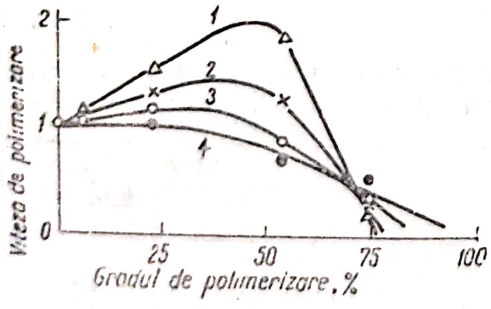


Fig. 82 Dependenţa vitezei de polimerizare a acetatului de vinil de temperatură şi gradul de transformare: 1 — la 0°C; 2—25°C; 3—50°C; 4—75°C [70]

Actualmente, se poate considera dovedit faptul că particularităţile polimerizării la grade mari de conversie depind nu numai de modificarea constantelor vitezei de întrerupere, dar şi de alţi parametri cinetici cum ar fi: constantele vitezei de creştere, de iniţiere, concentraţia macroradicalilor. S-a stabilit de asemenea că întreruperea lanţului la acest tip de polimerizare, pentru mulţi monomeri decurge în domeniul difuziei chiar la grade iniţiale ale conversiei (548, 549).

Reacţia de transfer de lanţ şi inhibare. Teoria generală a efectului de gel, nu ia în considerare influenţa reacţiilor de transfer de lanţ la grade mari de transformare, iar în literatura de specialitate există deocamdată puţine date în legătură cu această problemă [550—552].

Pe măsura creşterii gradului de transformare a monomerului în polimer, rolul reacţiei de transfer de lanţ prin intermediul macromoleculelor sporeşte considerabil. Evident acest fenomen este legat de mărirea concentraţiei polimerului în sistem. În afară de aceasta, se constată că valoarea constantei de transfer de lanţ, prin intermediul moleculelor de polimer, depinde de gradul de polimerizare, determinat la rîndul său de conversie. G. V. Schulz

şi alţi autori [70, 553, 554] au arătat că valoarea constantei de transfer de lanţ prin intermediul polimerului, în cazul polimerizării metacrilatului de metil depinde sensibil de masa moleculară a polimerului: ea scade, pe măsura creşterii acesteia. Fenomenul este determinat în mare măsură de transferul de lanţ prin intermediul grupelor finale rezultate prin disproporţionare şi nu prin grupele aparţinînd iniţiatorului. O dovadă în acest sens este că valoarea constantei de transfer prin intermediul polimerului nu depinde de natura iniţiatorului. Constantele de transfer prin intermediul grupelor interne şi finale sînt:

$$\left(\frac{k}{k_2}\right)_{gr.\ int,} = 2{,}2 \cdot 10^{-5}; \left(\frac{k}{k_2}\right)_{gr.\ finale} = 0{,}10$$

S-a dovedit de asemenea, că gradul de polimerizare, la conversii mari este mai ridicat decît rezultă din valoarea vitezei de reacţie, ceea ce se explică, dacă admitem că pe măsura creşterii gradului de transformare, greutatea specifică a reacţiei de transfer de lanţ, avînd la bază ineracţiunea radicalilor primari cu macromoleculele, devine mai mare:

$$R^{\cdot}_{transfer} + P \longrightarrow RH + P^{\cdot}$$

$$P^{\cdot} + nM \longrightarrow \text{polimer ramificat}$$

Reacţia de transfer prin intermediul moleculei de polimer, conduce la formarea unui macroradical, conţinînd valenţa liberă la unul dintre atomii de carbon. Adiţia moleculei de monomer la acest centru are ca rezultat obţinerea polimerilor ramificaţi a căror masă moleculară este mai mare decît cea dedusă din relaţiile valabile în cinetica pentru gradele mici de conversie.

Viteza reacţiei de transfer prin intermediul moleculelor de polimer v_{2tp}, este egală cu viteza formării catenelor laterale, fiind dată de ecuaţia:

$$v_{2tp} = k_{2tp}\, nc \qquad [2-456]$$

unde: n — concentraţia în radicali; c — concentraţia în macromolecule; k_{2tp} — constanta vitezei de transfer prin intermediul polimerului.

Reacţia de transfer, nu influenţează lanţul cinetic ν. De aceea dacă întreruperea catenelor macromoleculare are loc în principal prin interacţiunea reciprocă a macroradicalilor, lungimea medie a acestora din urmă, fixaţi ca ramificaţii la catena principală, reprezintă jumătate din lungimea lanţului cinetic $\nu/2$. Dacă întreruperea se realizează prin disproporţionare lungimea este $1/2\nu$ iar prin combinare 1,5 ν. Lungimea lanţului macromoleculelor neramificate formate în aceste condiţii, reprezintă respectiv ν şi 2ν. Deci lungimea ramificaţiilor este jumătate din cea a macromoleculelor liniare formate în aceleaşi condiţii prin disproporţionare.

Reţinem în continuare cîteva particularităţi ale reacţiei de inhibare ce decurge în condiţiile polimerizării la grade mari de conversie. Deşi cercetării proceselor de inhibare ale polimerizării radicalice înlănţuite îi sînt consacrate numeroase studii, teoria înhibării mai prezintă unele laturi mai puţin

cercetate, una dintre ele privind şi desfăşurarea reacţiei în condiţiile polimerizării la grade mari de conversie.

Atunci cînd inhibarea se desfăşoară în medii înalt vîscoase, schema cinetică valabilă la grade mici de conversie poate fi simplificată, întrucît în acest caz unele reacţii elementare sînt controlate de procesele de difuzie. În acelaşi timp, în prezenţa inhibitorilor slabi, transformarea macroradicalilor în produse inactive, în domeniul difuziei, poate fi observată abia la conversii apropiate de 100%.

Cercetarea inhibitorilor cu mică eficacitate ($k_{2i} < 10^{-11} \cdot mol^{-1} \cdot s$) arată că, practic aceştia nu se consumă în timpul polimerizării, ceea ce rezultă din ecuaţia variaţiei consumului de monomer în timpul inhibării:

$$\frac{\Delta[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{[I]}{[I]_0}\right) k_2/k_{2i} \qquad [2-457]$$

unde $\Delta[M]$- variaţia concentraţiei monomerului la un anume moment al inhibării; $[M]_0$- concentraţia iniţială a monomerului; $[I]$ şi $[I]_0$ respectiv concentraţia la un moment dat şi iniţială a inhibitorului; k_2 şi k_{2i} respectiv constantele de creştere şi inhibare.

Studiul polimerizării la grade mari de conversie a arătat [531], că în prezenţa inhibitorilor cu slabă eficacitate, este justificată în anumite condiţii, neglijarea întreruperii prin interacţiunea macroradicalilor. O serie de inhibitori slabi favorizează un proces de întrerupere, de tipul:

$$R_n^{\cdot} + I \xrightarrow{k_{2i}} produs\ inert$$

cu o viteză mai mare decît cea după care decurge interacţiunea bimoleculară a radicalilor:

$$R_n^{\cdot} + R_m^{\cdot} \longrightarrow R_{n+m} \text{ sau } R_n + R_m$$

considerînd că în absenţa inhibitorului întreruperea decurge prin intermediul macroradicalilor, se poate scrie:

$$\frac{v_3}{v_{2i}} = \frac{k_{2i}[I]}{k_3^{1/2} \cdot v_1^{1/2}} \qquad [2-458]$$

de unde rezultă că efectul inhibării este direct proporţional cu concentraţia inhibitorului. Din ecuaţia [2—458] se vede că întrucît k_3 scade cu conversia, v_3/v_{2i} creşte odată cu creşterea gradului de transformare. Deoarece la conversii mari variază nu numai v_3 dar şi v_1, valoarea v_3/v_{2i} creşte şi mai mult.

Urmărind dependenţa k_{2i} şi k_3 de temperatură, pentru cazul fotoiniţierii, se observă că variaţia v_3/v_{2i} cu temperatura este determinată de valoarea $(1/2\,E_3 - E_{2i})$. Întrucît $E > 1/2\,E_3$, v_3/v_{2i} trebuie să crească cu temperatura.

În figura 83 este redată dependenţa raportului vitezei de polimerizare şi a celei iniţiale, de conversie, de unde rezultă că în prezenţa unui inhibitor slab, eficacitatea inhibării creşte cu conversia.

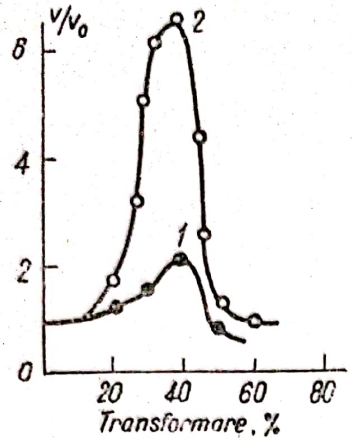


Fig. 83 Dependența v/v_0 de conversie în cazul polimerizării metacrilatului de metil în prezența tetranitrometanului, la 50°C: 1—1,0% tetranitrometan; 2—fără adaus [531]

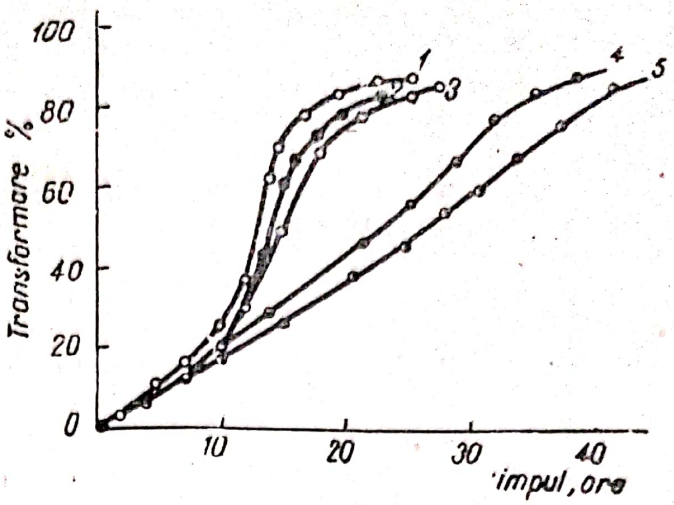


Fig. 84 Curbele fotopolimerizării metacrilatului de metil sensibilizate cu dibenzoil ($2{,}76 \cdot 10^{-3}$ mol.l^{-1}) în prezența hidrocarburilor aromatice: 1—fără adaus; 2—naftalină ($3{,}65 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}); 3—fenantren ($3{,}26 \cdot 10^{-2}$mol·l^{-1}); 4—antracen ($2{,}6 \cdot 10^{-3}$mol·l^{-1}); 5—crizen ($8{,}45 \cdot 10^{-3}$mol·l^{-1}) [531]

Cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, în prezența inhibitorilor slabi, permite evaluarea activității lor cantitative. Aceasta a fost, spre exemplu posibil, în cazul compușilor aromatici, în stare condensată, utilizați ca înhibitori în procesul de fotopolimerizare a unei serii de monomeri [531]. S-a dovedit, că aceste combinații, nu produc inhibarea polimerizării inițiate chimic, dar în prezența luminii manifestă o activitate importantă, această comportare fiind pusă pe seama trecerii inhibitorului aromatic în stare de triplet (Fig. 84).

Interacțiunea macroradicalilor cu antracenul poate să se desfășoare după următorul mecanism:

$$-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C\cdot}}}} + C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4 \rightarrow -CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4 \qquad [2-459]$$

Reglarea proceselor de polimerizare radicalică ce decurg la grade mari de conversie. Datele din literatură atestă mai multe posibilități de dirijare a proceselor de polimerizare la grade mari de conversie, constînd de fapt în reducerea efectului de gel.

Astfel o cale este cea a utilizării unor inițiatori adecvați căci cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, din punct de vedere a variabilității parametrilor cinetici, a arătat următoarele influențe ale naturii inițiatorului:

1) Constanta vitezei de descompunere a inițiatorilor (k_0) depinde de natura lor chimică și vîscozitatea mediului. Deci pe măsura transformării mono-

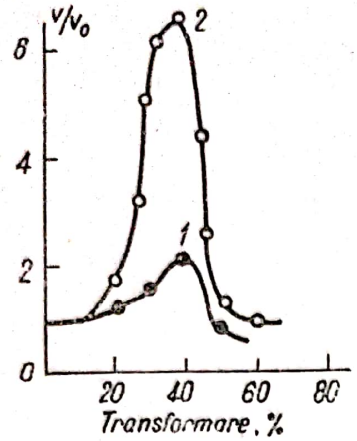


Fig. 83 Dependența v/v_0 de conversie în cazul polimerizării metacrilatului de metil în prezența tetranitrometanului, la 50°C: 1—1,0% tetranitrometan; 2—fără adaus [531]

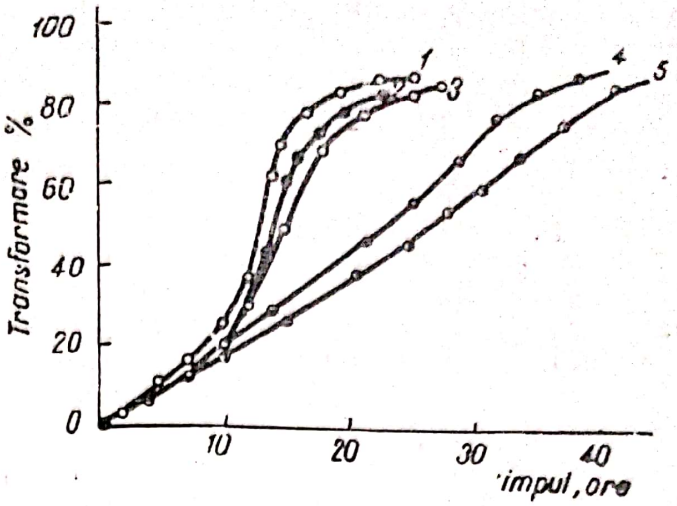
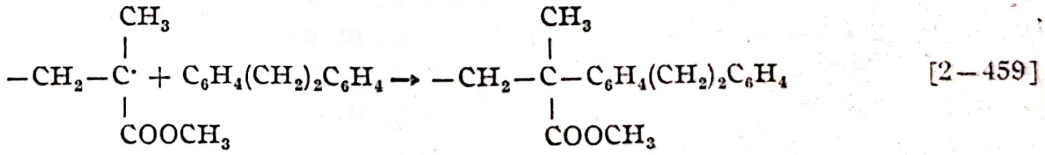


Fig. 84 Curbele fotopolimerizării metacrilatului de metil sensibilizate cu dibenzoil ($2{,}76 \cdot 10^{-3}$ mol.l^{-1}) în prezența hidrocarburilor aromatice: 1—fără adaus; 2—naftalină ($3{,}65 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}); 3—fenantren ($3{,}26 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}); 4—antracen ($2{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}); 5—crizen ($8{,}45 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}) [531]

Cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, în prezența inhibitorilor slabi, permite evaluarea activității lor cantitative. Aceasta a fost, spre exemplu posibil, în cazul compușilor aromatici, în stare condensată, utilizați ca înhibitori în procesul de fotopolimerizare a unei serii de monomeri [531]. S-a dovedit, că aceste combinații, nu produc inhibarea polimerizării inițiate chimic, dar în prezența luminii manifestă o activitate importantă, această comportare fiind pusă pe seama trecerii inhibitorului aromatic în stare de triplet (Fig. 84).

Interacțiunea macroradicalilor cu antracenul poate să se desfășoare după următorul mecanism:



[2—459]

Reglarea proceselor de polimerizare radicalică ce decurg la grade mari de conversie. Datele din literatură atestă mai multe posibilități de dirijare a proceselor de polimerizare la grade mari de conversie, constînd de fapt în reducerea efectului de gel.

Astfel o cale este cea a utilizării unor inițiatori adecvați căci cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, din punct de vedere a variabilității parametrilor cinetici, a arătat următoarele influențe ale naturii inițiatorului:

1) Constanta vitezei de descompunere a inițiatorilor (k_0) depinde de natura lor chimică și vîscozitatea mediului. Deci pe măsura transformării mono-

merului în polimer, modificarea concentrației inițiatorului nu va fi uniformă, iar cu creșterea conversiei, deci a viscozității, viteza de inițiere se va reduce.

2) Odată cu creșterea gradului de transformare, se modifică eficacitatea inițierii, atît în funcție de dimensiunile radicalilor primari cît și de reactivitatea lor.

3) Cu transformarea monomerului în polimer, crește viscozitatea, iar întreruperea prin ciocniri bimoleculare, devine mai dificilă. Pe de altă parte, întreruperea prin participarea radicalilor cu dimensiuni geometrice relativ mici, se controlează prin procese de difuzie, la grade foarte mari de transformare. Cu alte cuvinte rolul reacției ce decurge în prezența particulelor micromoleculare crește odată cu viscozitatea mediului.

4) Pe măsura acumulării polimerului în sistem, viteza de transfer prin intermediul său, realizată cu radicali primari, începe să crească, acest proces fiind determinat de natura inițiatorului, mai exact de reactivitatea radicalilor primari. Este bine cunoscut faptul că transferul poate fi favorizat de un inițiator și limitat de altul.

5) Variația diferită a vitezei de inițiere cu gradul de conversie, în prezența inhibitorilor, favorizează modificarea neuniformă a viscozității mediului pe măsura creșterii conversiei și este însoțită de schimbarea valorilor constantelor de întrerupere (k_3), creștere (k_2) și a concentrației macroradicalilor.

Deci cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, trebuie să urmărească și o serie de probleme legate de comportarea inițiatorului, cum ar fi: cinetica descompunerii sale, modificarea eficacității inițierii și constantelor de descompunere pe măsura conversiei, posibilitatea de întrerupere și transfer prin participarea radicalilor primari și a macroradicalilor.

De aici rezultă că prin alegerea judicioasă a inițiatorului se poate reduce efectul de gel în timpul polimerizării vinilice.

Alte metode care duc la limitarea creșterii viscozității, constau în introducerea adausurilor active în mediul de polimerizare. Astfel prezența în monomer a unor substanțe de natura aminelor, favorizează dispariția aproape completă a efectului de gel. Această comportare se mai observă la o serie de combinații capabile să formeze împreună cu inițiatorul sisteme oxido-reducătoare. În schimb prezența în mediul de reacție a altor adausuri poate influența negativ calitatea polimerului, ceea ce limitează utilizarea acestei metode în scopul reducerii efectului de gel.

Unii agenți de transfer de natura tetraclorurii de carbon scad de asemenea valoarea efectului de autoaccelerare. Dar obținerea unor rezultate vizibile în acest caz, este legată de utilizarea unor cantități mari de agent de transfer. În fine efectul de gel poate fi redus termic.

La temperaturi ridicate, sistemul obține proprietăți asemănătoare lichidelor, ceea ce conduce la micșorarea efectelor caracteristice pentru polimerizările în medii viscoase. Totuși nici această cale nu este întotdeauna utilizabilă căci polimerizarea la temperaturi ridicate nu permite obținerea polimerilor cu anumite proprietăți.

Mari perspective se deschid însă metodei bazate pe folosirea „inhibitorilor slabi", strîns legată de particularitățile inhibării în medii viscoase.

Scanned with OKEN Scanner

2.5.7.10. ω – Polimerizarea

În timpul polimerizării unor monomeri, simultan cu obținerea polimerilor obișnuiți se constată apariția unor compuși poroși, parțial umflați, opaci, caracterizați prin reactivitate deosebită, capabili să inițieze polimerizarea diferiților monomeri [555—562].

Germenii unui asemenea produs, care a fost denumit *ω-polimer* pot apare în orice parte a vasului de polimerizare, accesibilă vaporilor monomerului, la diferite grade de conversie. Ulterior germenii formați cresc și întreaga cantitate de monomer se transformă în scurt timp în ω-polimer, ecuația cinetică după care se conduce reacția, fiind:

$$dw/dt = kw \qquad [2—460]$$

unde: w— cantitatea de ω- polimer la momentul t; k— constanta de viteză. Creșterea vitezei de polimerizare în timp, indică formarea în prezența ω- polimerului a noi centri activi. Un efect asemănător se manifestă la introducerea unui germene activ din ω- polimer în monomer.

Cercetarea cineticii de polimerizare pe forme active în prezența inhibitorilor polimerizării radicalice (oxigen, oxizi de azot), a indicat și inhibarea ω- polimerizării, demonstrînd natura radicalică a acestui proces.

Dependența liniară dintre viteza de polimerizare și greutatea ω-polimerului (ecuația [2—460]) arată că numărul radicalilor din sistem este proporțional cu greutatea polimerului, deci se poate scrie:

$$\frac{dn}{dt} = k'n \qquad [2—461]$$

unde n— numărul centrelor active din polimer; k'— constanta ce caracterizează procesul de formare al centrelor active în sistem. Integrarea ecuației [2—461] dă:

$$\log w = k''t + const. \qquad [2—462]$$

În figurile 85 și 86 se pot urmări, respectiv dependența dintre greutatea ω-polimerului și timp și cinetica polimerizării, în cazul cloroprenului.

S-a emis următoarea teorie în legătură cu ω-polimerizarea. În timpul polimerizá-

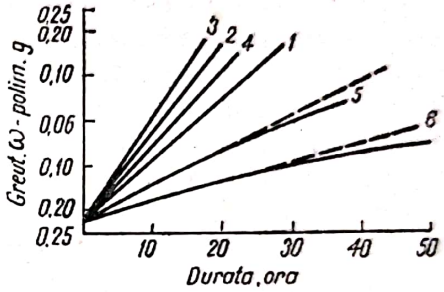


Fig. 85 Dependența greutății ω-polimerului din cloropren, de durată: 1—5°C; 2—18°C; 3—25°; 4—35°

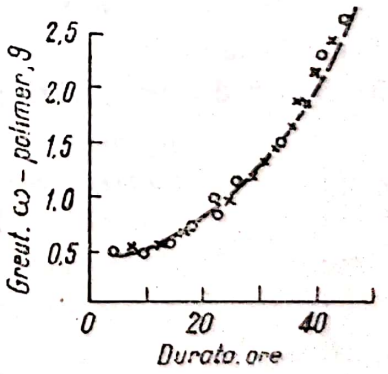


Fig. 86 Cinetica polimerizării cloroprenului în prezența ω-polimerului cloroprenului în greutăți Mak-Ben, la 20°C: x-germenele ω-polimerului obținut prin fotopolimerizare; o-germene obținut prin polimerizarea cloroprenului pe sodiu metalic [701

rii, datorită fluctuației concentrației în macromolecule și macroradicali liberi, este posibilă formarea fragmentelor reticulate. Asemenea compactizări locale se comportă ca adevărate celule osmotice: moleculele de monomer difuzează liber în profunzimea compactității formate, iar macromoleculele fixate în rețeaua tridimensională, nu pot evada din domeniul compactizat. Ca urmare rețeaua macromoleculară, dintr-un asemenea domeniu se află în stare tensionată. Viteza de polimerizare în compactitatea formată este mai mare, datorită vitezei mai mici de întrerupere decît în restul mediului. Macromoleculele sintetizate datorită transferului prin intermediul polimerului (în diene și datorită adiției la dublele legături ale polimerului) se fixează la rețeaua deja formată. Desfășurarea acestor procese este favorizată de concentrații mari în polimer, întreruperea radicalilor decurgînd astfel cu viteze mai mici. Aceste fenomene conduc la creșterea continuă a concentrației relative de polimer în domeniile compacte formate și respectiv la creșterea presiunii osmotice și a gradului de tensionare a rețelei polimere. Fenomenul de tensionare a legăturilor transversale a acesteia este neuniform, iar la concentrații suficient de mari ale compusului macromolecular, ele se scindează, ceea ce conduce la creșterea volumului fragmentului compactizat și la scăderea presiunii osmotice. Totuși, atît timp cît în sistem există monomer, starea de echilibru corespunzătoare umflării polimerului (cu un anumit grad de reticulare) în monomer nu poate fi atinsă, căci continuarea polimerizării ridică din nou presiunea osmotică pînă la valori ce favorizează ruperea legăturilor celor mai tensionate. Scindarea macromoleculelor este însoțită de formarea radicalilor liberi și conduce deci la inițierea polimerizării. Viteza reacției de întrerupere la concentrații mari în polimer și temperaturi relativ coborîte (5—25 °C) este practic zero și din acest motiv se stabilește o dependență liniară între viteza de polimerizare și greutatea ω-polimerului. Abateri de la această regulă se observă la 35 °C și sînt legate de creșterea vitezei de întrerupere, ca urmare a măririi mobilității macromoleculelor pe măsura creșterii temperaturii.

Mecanismul desfășurării ω-polimerizării prin intermediul scindării legăturilor —C—C— a fost verificat cu ajutorul metodelor radioactive [563]. Ca model s-a folosit polimerizarea cloroprenului pe germeni de ω-polimer, obținuți din cloropren radioactiv. Dacă polimerizarea se desfășoară fără scindarea legăturilor C—C din catenele polimere, iar compusul format se stratifică pe germenele inițial doar partea centrală a acestuia trebuie să prezinte radioactivitate, în caz contrar, întregul polimer va fi radioactiv. Rezultatele experimentale au confirmat cea din urmă ipoteză.

Reprezentările privind mecanismul desfășurării ω—polimerizării conchid că apariția ω—polimerului nu este dependentă de mecanismul formării germenilor. Deci formarea ω—polimerilor se va produce nu numai în condițiile polimerizării radicalice ci și prin mecanisme ionice (anionic spre exemplu, dacă este vorba de cloropren [563]).

2.5.8. Procese de polimerizare radicalică în sistem heterogen

Tratarea cinetică descrisă, este aplicabilă proceselor de polimerizare în soluţie, cînd compusul macromolecular rezultat se dizolvă treptat, pe măsura desfăşurării procesului, în amestecul de reacţie. Asemenea condiţii se respectă în cazul polimerizărilor în masă, cînd polimerul este solubil în monomerul său şi în reacţiile conduse în prezenţa unor solvenţi adecvaţi.

Abateri importante de la schema cinetică a polimerizărilor în sistem omogen se observă la tratarea sistemelor heterogene, formate fie prin polimerizarea în masă, finalizată cu obţinerea produselor insolubile în monomer, fie cînd reacţia se conduce în emulsie, sau în prezenţa unui precipitant.

2.5.8.1. Polimerizarea în masă (bloc), în sistem heterogen

S-a văzut că un prim caz al polimerizării în sistem heterogen este acela al obţinerii polimerilor insolubili în propriul monomer, care în consecinţă, se separă treptat din mediul de reacţie, în tot timpul desfăşurării procesului de polimerizare. Studiate cu mult interes, sînt reacţiile de polimerizare în masă ale nitrilului acrilic şi clorurii de vinil.

Polimerizarea în bloc, poartă un caracter *autocatalitic*, neremarcîndu-se la conversii mari o scădere a vitezei de reacţie prin consumarea monomerului, aşa cum se întîmplă în sistem omogen [564—568]. W. I. Bengough şi R. G. W. Norrish [564] au stabilit că *natura autocatalitică a polimerizării* clorurii de vinil, spre exemplu, se datoreşte prezenţei polimerului precipitat. Mai mult, s-a sugerat că activitatea polimerului precipitat este proporţională cu aria suprafeţei particulelor astfel obţinute. Aceşti autori au propus, pentru explicarea mecanismului şi cineticii polimerizării în sistem heterogen, o teorie bazată pe imobilizarea radicalilor la suprafaţa particulelor de polimer. S-a observat, că reacţia de transfer de lanţ ce decurge la suprafaţa particulelor precipitate, produce o creştere a concentraţiei radicalilor, datorită limitării întreruperii bimoleculare; radicalii imobilizaţi se transformă prin transfer către monomer în macromolecule inactive şi noi catene în creştere.

Teoria „suprafeţei imobilizatoare" nu este însă aplicabilă proceselor de polimerizare la care transferul de lanţ este neînsemnat, aşa cum se întîmplă în cazul nitrilului acrilic. Cinetica polimerizării în bloc a acestui monomer a fost studiată de către C. H. Bamford şi colab. [566, 568—570]. S-a observat, că polimerul obţinut prin fotoiniţiere la temperatura de 25 °C, este un iniţiator extrem de activ la 60 °C [566, 568]. Astfel, polimerizarea în bloc a nitrilului acrilic în prezenţa unui *fotoiniţiator volatil*, lucrînd la temperatura de 25 °C, permite obţinerea unui polimer foarte activ. Asemenea rezultate s-au înregistrat prin folosirea drept fotoiniţiator a peroxidului terţiar butilic urmată de eliminarea atentă, ulterioară a excesului de iniţiator şi monomer, prin distilare în vid. Dacă se utilizează monomer proas-

păt distilat, polimerul format, nu reacționează la temperatura camerei. La 60 °C, doar în două minute de încălzire, se produce polimerizarea unei cantități importante de monomer (10%), după care viteza procesului se reduce considerabil [568]. Rezultate similare se obțin și atunci cînd inițiatorul nu se îndepărtează înainte de încălzirea la 60 °C [566]. Deși activitatea *fotopolimerului* nu este afectată de tratamentul termic în vid la 60 °C, după cîteva zile de păstrare însă, în absența monomerului, ea se pierde sub acțiunea oxigenului [569].

S-a conchis, că activitatea fotopolimerului, ar fi cauzată de înglobarea mecanică a radicalilor în polimer, care ar fi accesibili doar acțiunii unor molecule mici, de exemplu oxigen. Ridicînd temperatura la 60 °C în prezența monomerului, se realizează o umflare eficientă a polimerului, care îngăduie ulterior polimerizarea. Prezența *radicalilor imobilizați* s-a demonstrat, creindu-se condiții spre a reacționa de exemplu cu DPPH [568] sau prin măsurători RES [571], care au indicat concentrații în radicali de 10 $mol \cdot l^{-1}$. Aceste rezultate, au condus la formularea *teoriei „ocluziunii"* [450, 566, 568] a polimerizării vinilice heterogene.

Conform acestei teorii un macroradical precipită ca *o încolăcire rigidă*, micșorîndu-se reactivitatea prin reducerea accesibilității reactanților, care trebuie să învingă o barieră a procesului de difuzie, cînd capătul reactiv este înconjurat de restul catenei centrului activ. Desigur, nu este obligator ca toți macroradicalii să sufere o asemenea dispunere, dar în mod statistic trebuie admisă existența unei fracțiuni aflate în această situație. Reactivitatea macroradicalului se poate reduce încă mai mult atunci cînd încolăcirile catenei includ și particulele de polimer. Reactivitatea unor asemenea macroradicali depinde în mare măsură de gradul de umflare atins de polimer în sistemul dat și anume este de așteptat ca încolăcirea macroradicalului să fie maximă atunci cînd eficacitatea umflării este minimă.

Pentru discuția și interpretarea rezultatelor experimentale se impune introducerea noțiunii de *grad de încolăcire* sau *ocluziune*, care deși nu poate fi precis definit, trebuie privit ca un parametru ce indică mărimea barierei pe care trebuie s-o învingă un reactant oarecare spre a putea reacționa cu radicalul imobilizat.

Influența gradului de ocluziune asupra constantelor vitezei de reacție. Toate constantele vitezelor de reacție ale macroradicalilor liberi sînt reduse prin fenomenul de ocluziune, deși acesta este mai mult rezultatul unui efect mecanic decît chimic. Întreruperea bimoleculară este afectată în cea mai mare măsură. Reacțiile implicînd molecule mici, cum ar fi cele de creștere și transfer sînt influențate mai puțin, totuși valorile extreme ale gradului de ocluziune pot preveni aceste reacții.

Întrucît viteza de reacție depinde exclusiv de raportul vitezelor de creștere și întrerupere, efectul ocluziunii va consta în principal în accentuarea vitezei totale de polimerizare și în creșterea importanței reacțiilor de transfer în raport cu cele de întrerupere.

Deși întreruperea radicalică bimoleculară, obișnuită, poate fi enorm redusă prin dezvoltarea fenomenului de ocluziune, în acest caz sînt totuși posibile următoarele mecanisme:

Scanned with OKEN Scanner

1) Doi macroradicali, care n-au crescut suficient spre a precipita, pot interacţiona în soluţie;

2) Un radical de dimensiuni mici, poate pătrunde totuşi în încolăcirea formată, conţinînd extremitatea cu electronul neîmperecheat, producîndu-se reacţia dintre cele două particule. Deşi pare dificilă difuzia unui asemenea radical micromolecular către centrul activ, barierea ce limitează această reacţie odată învinsă, procesul obţine şanse mari căci şi expulzarea inversă a radicalului cu dimensiuni mici din încolăcire, este legată de asemenea de mari dificultăţi.

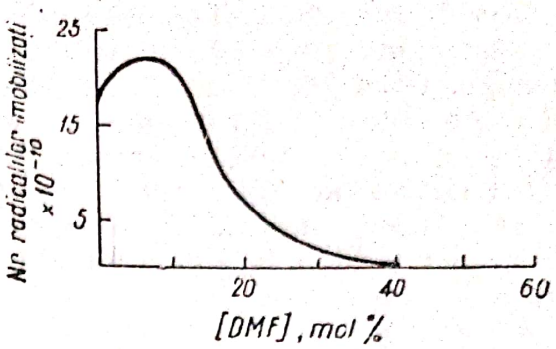


Fig. 87 Numărul de radicali de poli(acrilonitril) ocluzionaţi în funcţie de concentraţia DMF, la temperatura de 20°C, conducînd polimerizarea pînă la un grad de conversie de 20% în prezenţa dibutilperoxidului drept iniţiator [153]

3) Capetele reactive ale macroradicalilor ocluzionaţi, întîmplător pot rămîne la suprafaţă şi atunci interacţiunea cu alţi radicali va fi mult favorizată. Temperaturi ridicate vor ajuta un asemenea proces accelerînd tendinţa particulelor imobilizate de a se dispersa sub acţiunea agitării termice.

4) Transferul de lanţ poate decurge intern, prin migrarea unui radical micromolecular în soluţie.

Activitatea prelungită a fotopolimerului, arată că în timpul reacţiei la temperatura de 25°C, apare un grad extrem de mare de ocluzionare, ce preîntîmpină reacţiile ulterioare, chiar atunci cînd polimerul este lăsat în prezenţa monomerului un timp prelungit. Mai mult, chiar formarea radicalilor mobili, prin transferul către monomer devine uşor neglijabilă. Creşterea numărului de radicali ocluzionaţi, în prezenţa unor mici cantităţi de agent de umflare, demonstrează că aceştia sînt capabili, în anumite condiţii, să sufere oarecare procese de creştere în interiorul agregatelor de polimer, ce-i conţin. Astfel se observă (Fig. 87) că viteza de polimerizare a nitrilului acrilic, în prezenţa unui agent de umflare (DMF), la temperatura de 20°C trece printr-un maximum la aproximativ 8% moli DMF. Cantităţi de agent ce depăşesc această valoare, produc umflarea polimerului, limitînd fenomenul de ocluzionare. Pe măsura creşterii temperaturii, concentraţia în radicali imobilizaţi scade (tabela 106).

Tabela 106

Concentraţia radicalilor ocluzionaţi în funcţie de temperatura fotopolimerizării [153]

Temperatura °C	Nr. radicalilor ocluzionaţi x 10^{-16}
20	3,7
25	2,3
40	0,8
60	0,1

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatul principal al unor grade de ocluzionare moderate, este reducerea constantei vitezei de întrerupere, determinînd creșterea vitezei globale de reacție. Grade de ocluzionare extreme, ce determină completa imobilizare a macroradicalilor, vor reduce constanta vitezei de creștere, atingîndu-se un punct la care polimerizarea aparent nu se mai produce. În sens chimic, reactivitatea radicalilor ocluzionați nu este alterată, dar din cauza împiedicărilor fizice, limitînd esențial difuzia monomerului către centrul activ, se produc scăderi considerabile ale constantelor de viteză, care devin foarte mici și uneori tind către zero.

Efectele cinetice totale ale fenomenului de ocluzionare. Particularitățile procesului de polimerizare în sistem heterogen sînt determinate indirect, de numărul particulelor de polimer prezente în masa de reacție și de greutatea lor totală. Deoarece pe măsura desfășurării procesului, va crește atît numărul, cît și dimensiunea medie a particulelor, constanta vitezei de întrerupere se va reduce progresiv,, conducînd la autoaccelerarea procesului.

În condițiile în care toate constantele vitezelor reacțiilor elementare ale polimerizării se modifică, nu se pot stabili ecuații cinetice simple, care să caracterizeze procesul. Efectul fiind în principal produs de caracterul reacției de întrerupere, este de așteptat ca exponentul inițiatorului, să fie mai mare decît 1/2, căci la grade extreme de ocluzionare, întreruperea decurge ca un proces de ordinul I.

Cercetarea dependenței masei moleculare de temperatură, arată că peste 25 °C procesul de umflare și cel de agitare termică a agregatelor macromoleculare este favorizat, permițînd ca reacția de creștere să decurgă mai ușor, fără a se facilita întreruperea. Totuși, la temperaturi mai mari (≃60 °C) ocluzionarea este în așa măsură diminuată, încît întreruperea bimoleculară devine preponderentă, reducînd treptat valoarea masei moleculare. Rezultatul acestor influențe contradictorii determină apariția unui maximum pe curba dependenței masei moleculare (respectiv vîscozității) de temperatură (Fig. 88).

Efectul agentului de transfer de lanț asupra vitezei de reacție, poate fi explicat prin evadarea din particulele de polimer a unor radicali micromoleculari, formați ca rezultat al acestei reacții. Transferul de lanț, poate contribui deci la reducerea masei moleculare, limitînd numărul radicalilor ocluzionați. Cînd reacția de transfer de lanț este importantă, polimerizarea pierde caracterul heterogen, iar rezultatele sînt de natura celor reprezentate în figura 89. Aceste concluzii, sînt argumentate de efectuarea polimerizării în prezența $FeCl_3$, cînd procesul de întrerupere de ordinul întîi domină complet reacția bimoleculară :

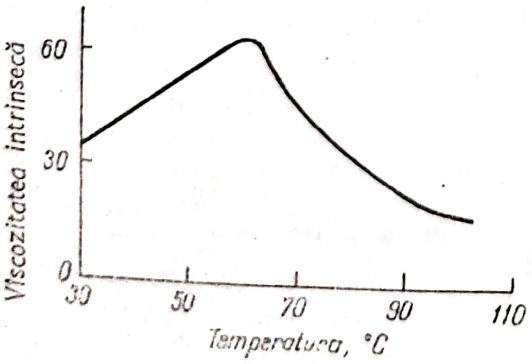


Fig. 88 Variația vîscozității intrinseci a nitrilului acrilic cu temperatura, în timpul polimerizării bloc, realizată cu 2,7 · 10^{-2} moli peroxid de benzoil ca inițiator [153]

$$R^{\cdot} + FeCl_3 \longrightarrow R-Cl + FeCl_2 \quad [2-463]$$

Într-un asemenea caz vitezele relative de difuzie ale monomerului și clorurii ferice către particulele de polimer, determină echilibrul accelerare—întîrziere, reacția devenind heterogenă cînd concentrația monomerului depășește 6 mol·l^{-1}. Așa cum rezultă din figura 90, viteza scade în oarecare măsură cînd reacția de întrerupere prin intermediul $FeCl_3$ este favorizată (curba 1) iar cînd predomină reacția de creștere se produce o autoaccelerare vizibilă (curba 2).

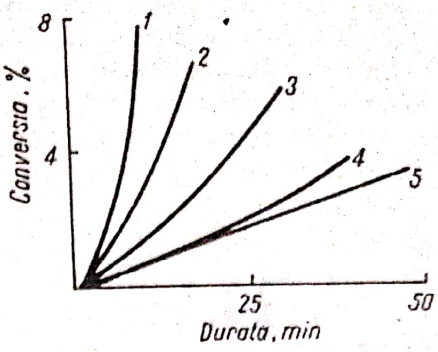


Fig. 89 Efectul agenților de transfer puternici, asupra polimerizării în masă a nitrilului acrilic, lucrînd la 60°C, cu 1,6 · 10^{-2}% moli bis-azoizobutironitril, în prezența n-butilmercaptanului ca agent de transfer, ale cărui concentrații în mol.l^{-1} au fost: 1—0; 2—3,74 · · 10^{-3}; 3—2,53 · 10^{-2}; 4—2,95 · · 10^{-2}; 5—3,14 · 10^{-1} [153]

Caracterul reacției rapide, de autoaccelerare. Această discuție, pleacă de la ipoteza că radicalii împiedecați s-au obținut prin fotopolimerizare, la temperatura de 25°C. Dacă amestecul de reacție este ușor încălzit, la temperaturi de aproximativ 40°C, procesul de creștere este evident favorizat, iar măsurătorile RES arată că radicalii nu sînt distruși. În consecință va trebui să se producă o creștere, datorită activității lor, în interiorul agregatelor de polimer, ce va ridica gradul de ocluziune pînă la valori de la care practic nu mai sînt posibile reacții ulterioare. S-a observat, că prin ridicarea temperaturii la 60°C, toți radicalii se distrug, în timp ce acei care au suferit un tratament intermediar la 40°C, la 60°C, vor participa mai intens la reacția de creștere, datorită gradului de ocluzionare mai mare.

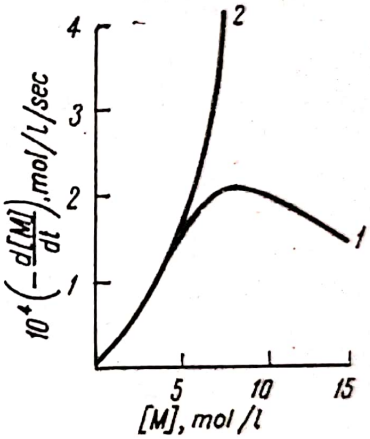


Fig. 90 Viteza de polimerizare a nitrilului acrilic în DMF în funcție de concentrația monomerului: 1 — $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$ = 6,8·10^{-3}mol· · l^{-1}; [AIBN] = 6,20 · 10^{-2} mol · · l^{-1}; 2 — $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$ = 0 [azoizobutironitril] = 7,90 · 10^{-3} mol · · l^{-1} [153]

Deși s-a constatat că după 3 minute de încălzire la 60°C toți radicalii împiedicați dispar, nu se poate spune cu precizie dacă particulele se desfac instantaneu, sau dacă reacția se produce cel puțin parțial în agregatele umflate. Dacă ne situăm în primul caz, mărimea reacției rapide ar putea fi evaluată ca cea a unui postefect obișnuit, conform ecuației:

$$\Delta M = \frac{k_2[M]}{k_3} \lg \frac{\theta + 1}{2} \qquad [2—464]$$

în care θ este raportul vitezelor inițială și finală în reacția rapidă.

Dacă agregatele se dispersează instantaneu, k_2 și k_3 vor avea valorile corespunzătoare din sistemul omogen, reprezentînd în cazul concret studiat 2458 și 9,8·10^8 l·mol^{-1}s^{-1} [572]. Pe această bază se calculează $\Delta M = 6 \cdot 10^{-5}$ mol·l^{-1} care contrastează brusc cu valoarea determinată experimental de 1,4 mol·l^{-1}.

Rezultă că cel puțin una din constantele de viteză luate în considerare trebuie să aibă alte valori. Explicarea procesului este cu totul mulțumitoare dacă se admit valori foarte mici pentru k_3. Reacția rapidă se produce deci preponderent în sistem, respectiv în particulele de polimer.

Radicalii ocluzionați, au fost utilizați pentru inițierea altor reacții, prin îndepărtarea monomerului inițial după fotoinițierea și înlocuirea sa cu alți reactanți [573]. Prin încălzire la 60°, evitînd reacțiile de transfer se va produce o bloccopolimerizare prin continua creștere a radicalilor ocluzionați pe seama monomerului nou introdus. Dacă se instaurează un astfel de proces de propagare, noii radicali de tip X vor continua creșterea cu propriul lor monomer, caracterizat printr-o concentrație medie $[\overline{M}]$, la sfîrșitul reacției. Deci viteza de reacție în perioada rapidă este dată de:

$$w = k_2[X][\overline{M}] \qquad [2-465]$$

$$\frac{dw}{dt} = k_2[\overline{M}]\frac{d[X]}{dt} + k_2[X]\frac{d[M]}{dt} \qquad [2-466]$$

În baza ecuației [2—466], pot fi descrise cu anumite rezerve cîteva cazuri limită, de manifestare a reacției rapide [153].

Cazul întîi: Cînd $\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = 0$, realizabil cînd [X] și [M] sînt constante, respectiv viteza este constantă, deci variația conversiei în timp va fi reprezentată liniar (fig. 91).

Cazul doi: Dacă bariera de difuzie nu rămîne constantă în timpul reacției, autoaccelerarea se va dezvolta, $d[M]/dt$ se va diminua, iar $[\overline{M}]$ va tinde către zero (curba 2, fig. 91). Dacă noul polimer, favorizează procesul de umflare, se înregistrează o creștere a vitezei în timp (curba 3, fig. 92).

Cazul trei: Dacă [M] rămîne constant, dar în schimb se produce o oarecare distrucție a radicalilor, relația cinetică se complică, dacă nu se presupune că întreruperea în aceste condiții se realizează după o reacție de ordinul întîi. Aceasta corespunde unui grad de umflare al polimerului mai mare decît în primele două cazuri, dar comportarea va fi similară cu cea exprimată prin curba 2 din figura 91.

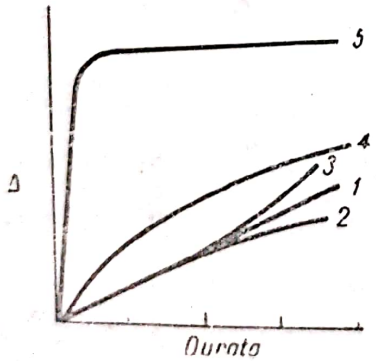


Fig. 91 Forma comportării cinetice a reacțiilor inițiate cu radicali ocluzionați: 1—cazul 1; 2—cazul 2 cu autoocluziune; 3—cazul 3, cu creșterea umflării; 4—cazul 4; 5—cazul 5 [573]

Cazul patru: Dacă se produce întreruperea bimoleculară la $[\overline{M}] = const.$, reacția rapidă se reduce la un postefect obișnuit, caracterizat printr-o valoare constantă a constantei de întrerupere, avînd valoare mult mai mică decît în soluție (curba 4, fig. 91).

Cazul cinci: Este cel mai complicat, cînd durata de umflare este comparabilă cu durata polimerizării. Concentrația radicalilor, se reduce lent, iar cea a monomerului poate diminua treptat, cu o valoare constantă, sau poate apare odată cu procesul de umflare. Este greu de prevăzut

comportarea cinetică a unui asemenea sistem, dar unele cazuri extreme, corespund curbelor 5 și 6 din figura 92. Rezultatele obținute cu o gamă largă de monomeri sînt redate în figura 92.

Natura autocatalitică a reacției reiese din numărul crescut și dimensiunile mai mari ale particulelor de polimer, ce se dezvoltă în timpul reacției, creind bariere de netrecut și micșorînd valoarea constantei de întrerupere.

În cazul poli(acrilonitrilului) polimerizarea în masă se desfășoară între 25 și 60 °C, constatîndu-se reducerea gradului de ocluziune pe măsura umflării polimerului. La grade mici de umflare și la temperaturi sub 60 °C, gradul de ocluziune este ridicat, iar constanta vitezei de propagare crește în mare măsură. Peste 60 °C, ocluziunea scăzută determină o creștere rapidă a întreruperii. Prin utilizarea amestecurilor de monomer-solvent spre a produce modificarea gradului de ocluziune, s-a demonstrat că întreruperea cu $FeCl_3$ este mai puțin sensibilă la ocluziune decît la propagare, ea putînd învinge bariera creată de polimer mai ușor decît monomerul.

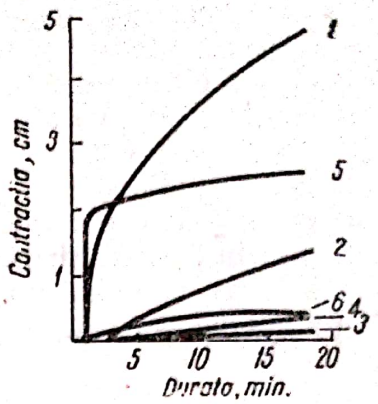


Fig. 92 Polimerizarea monomerilor inițiată de radicali poli(acrilonitrilici) ocluzionați: 1 — acrilat de metil; 2 — acrilat de etil; 3 — acrilat de n-propil; 4 — acrilat de n-butil; 5 — nitril acrilic; 6 — clorură de viniliden; concentrația radicalilor ocluzionați, exprimați ca o fracție din numărul inițial de radicali PAN, fiind respectiv: 1—0,5; 2—1,0; 3—1,0; 4—1,0; 5—0,2; 6—0,6 [573]

Cinetica se complică și este dificil de prezentat cantitativ, atunci cînd constantele de viteză se consideră independente de conversie [450, 567, 574].

S-a stabilit, că reacțiile de transfer de lanț prezintă importanță mai ales pentru polimerizarea în masă a clorurii de vinil [564]. M. S. Mickley, A. S. Michalls și A. L. Moorey, au modificat teoria ocluziunii, luînd în considerare și aceste reacții, realizînd polimerizarea clorurii de vinil în masă de monomer sau soluție de ciclohexan și urmărind comportarea cinetică a polimerului precipitat.

Dependența vitezei de reacție, de conversie, a fost explicată prin mișcări de difuzie ale radicalilor, realizate în și din stratul superficial al particulelor de polimer. S-a presupus că radicalii pătrund în particula de polimer prin transferul de lanț către acesta și se reîntorc în soluție prin transferul către monomer. Creșterea și întreruperea lanțului se realizează în soluție. Viteza de polimerizare în masă a clorurii de vinil și în ciclohexan a fost exprimată de autori prin relația [575]:

$$v = k[\mathrm{M}][\mathrm{I}]^{1/2} + f([\mathrm{P}])[\mathrm{I}]^{1/2} \qquad [2-467]$$

în care [M], [P] și [I] sînt respectiv concentrațiile în monomer, polimer și inițiator. Primul termen al părții drepte a ecuației se referă la polimerizarea în sistem omogen, iar cel de al doilea în sistem heterogen. Este interesant de arătat că $f([P])$ este proporțional cu [P] la conversii mici sau cu $[P]^{2/3}$ la conversii mari.

Tot în sistem heterogen decurge şi polimerizarea prin precipitare. Aceasta se realizează într-un lichid-solvent pentru monomer şi precipitant pentru produsul final al reacţiei. Trăsăturile principale ale unui asemenea proces, sînt similare cu cele ale polimerizării heterogene în prezenţa monomerilor care nu sînt solvenţii propriilor polimeri. Diferiţi cercetători constată viteze crescute de polimerizare în prezenţa precipitanţilor, explicabile de cele mai multe ori prin ocluziunea de radicali [575—578].

Conducînd polimerizarea stirenului în metanol şi variind raportul monomer/solvent, utilizînd un iniţiator peroxidic, s-a putut demonstra că viteza de polimerizare scade pe măsură ce concentraţia monomerului creşte, pînă la o anumită limită cînd compusul macromolecular format se separă ca un precipitat gelatinos. Ulterior reducerea concentraţiei de monomer determină o creştere a vitezei, cauzată probabil de limitarea procesului de întrerupere bimoleculară. Creşterea vitezei se repercutează asupra ridicării gradului de polimerizare [577] (fig. 93).

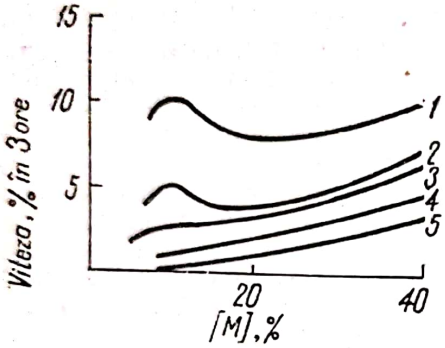


Fig. 93 Dependenţa vitezei de polimerizare a stirenului, la 60 °C, de concentraţia monomerului, în soluţia de metanol. Concentraţia peroxidului de benzoil în %: 1—0,32; 2—0,16; 3—0,10; 4—0,08; 5—0,04 [577]

Rezultate similare au fost obţinute de A. Chapiro [578], realizînd polimerizarea stirenului în metanol iniţiată cu radiaţii γ. În acest caz apar unele complicaţii datorate susceptibilităţii diferite a monomerului şi metanolului de a suferi *fisiunea radiochimică*. Rezultate semnificative se reţin în figurile 94 şi 95. Se observă că pînă la 30% metanol reacţia se desfăşoară rapid pe măsura diluţiei, datorită vitezei crescînde a iniţierii, care rezultă din eficienţa sporită a reacţiei de obţinere a radicalilor sub influenţa radiaţiilor γ atît din metanol cît şi din stiren. Din această cauză are loc scăderea gradului de polimerizare.

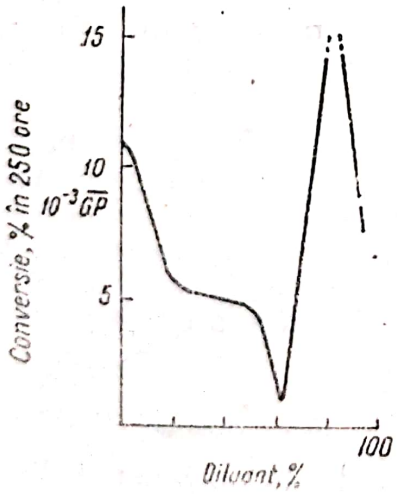


Fig. 94 Dependenţa gradului de polimerizare de concentraţia monomerului, la polimerizarea stirenului în metanol la —15 °C, iniţiată cu radiaţii γ [578]

La concentraţii ale metanolului cuprinse între 20—70% viteza de polimerizare atinge mai întîi un maximum şi apoi scade, în timp ce gradul de polimerizare descreşte continuu. Un asemenea efect ar putea proveni din scăderea constantei de creştere, sau creşterea celei de întrerupere suprapusă cu accelerarea deja amintită a iniţierii. Nu există nici o dovadă experimentală care să ateste prima supoziţie, în timp ce a doua se confirmă prin faptul că în acest domeniu de concentraţii, polimerul se separă sub forma unui gel transparent, caracterizat printr-un număr mult mai mare de radicali decît dacă produsul ar rămîne omogen dispersat în soluţie.

Scanned with OKEN Scanner

La concentrații depășind 70% precipitat, atît viteza cît și gradul de polimerizare cresc brusc cu diluția; se observă o autoaccelerare a reacției, legată de scăderea vitezei de întrerupere, o creștere a exponentului intensității dozei de iradiere peste 0,5, ulterior instaurîndu-se un postefect prelungit. Toate aceste trăsături sînt bine explicate prin fenomenul de ocluziune.

Un efect înrudit apare la grefarea radiochimică a stirenului pe polietenă, în prezența metanolului [579]. Așa cum se observă din figura 96, există un proces de accelerare care nu poate fi în întregime atribuit participării la inițiere a radicalilor metanolului. Solventul este fără îndoială răspunzător de scăderea vitezei de întrerupere a grefării stirenului pe polietenă, datorită reducerii încolăcirii și gradului de precipitare.

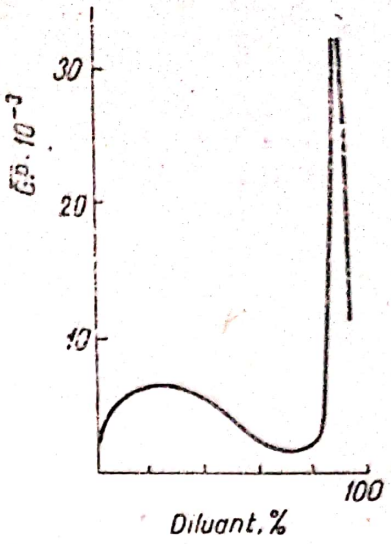


Fig. 95 Dependența vitezei de concentrația monomerului la polimerizarea stirenului în metanol, la 15°, inițiată prin radiații γ [578]

2.5.8.2. Polimerizarea în suspensie

Polimerizarea în suspensie, sau în perle, decurge în mediu apos, heterogen în care monomerul se dispersează sub formă de particule ale căror dimensiuni sînt cuprinse între 0,1 și 3 mm.

Reacția chimică are loc în acest caz în picăturile de monomer, care trebuie să fie din acest motiv solvent pentru inițiator. Dispersia inițială se menține prin agitare eficientă și prin stabilizatorul care împiedică agregarea particulelor suspensiei finale, modificînd corespunzător tensiunea superficială a sistemului. Adeziunea particulelor este de altfel cea mai probabilă în primele momente ale procesului, pînă la atingerea unor grade de conversie de ~25%. În stadiile finale picăturile se întăresc, transformându-se în perle sferice.

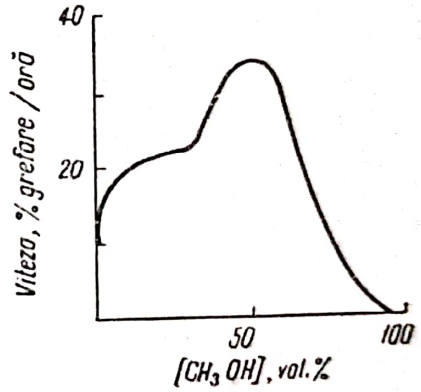


Fig. 96 Dependența vitezei de grefare a stirenului pe polietenă, funcție de concentrația monomerului, în soluție de metanol [579]

Drept stabilizator se folosesc adesea substanțe macromoleculare de natura poli(acidului acrilic), poli(alcoolului vinilic), amidonului care nu iau parte la reacție.

Mecanismul polimerizării în suspensie nu diferă de cel al polimerizării în masă, decît prin dimensiunile mici ale blocurilor, separate prin intermediul apei. Această particularitate este suficientă spre a elimina toate neajunsurile polimerizării în bloc. Prin divizarea în particule mici (perle) se reduce

Scanned with OKEN Scanner

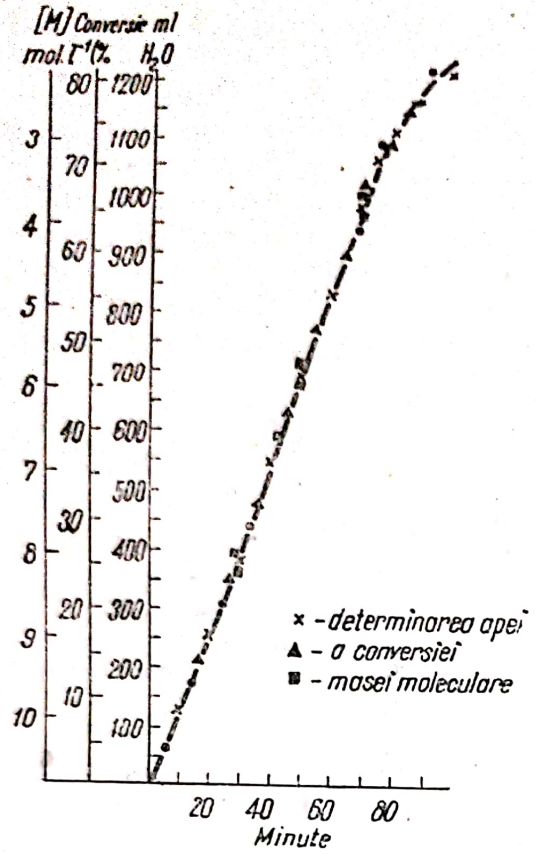


Fig. 97 Curba integrală apă de termostatare — timp, concordantă cu măsurătorile conversiei şi masei moleculare, în cazul acetatului de vinil polimerizat în prezenţa peroxidului de lauril: x — prin determinarea în timp a apei; ▲-a conversiei %; ■-a masei moleculare [580]

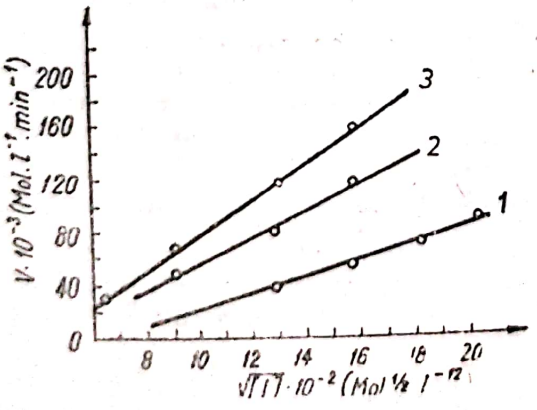


Fig. 98 Dependenţa vitezei de polimerizare de rădăcina pătrată a concentraţiei iniţiatorului: 1 — peroxid de benzoil; 2 — AIBN; 3 — peroxid de lauroil [580]

viteza reacţiei de întrerupere, asigurîndu-se o viteză globală şi un grad de polimerizare final, ridicat. Se evită supraîncălzirile, faza apoasă acţionînd ca un răcitor eficient, provocînd disiparea căldurii de reacţie şi realizînd un control mai eficient al polimerizării.

Prin polimerizarea în suspensie se obţine un compus macromolecular suficient de pur, caracterizat prin grade de polimerizare medii, mai mici decît cele realizate prin alte metode (ex. procedeul în emulsie). De asemenea gradul de transformare este mai redus. Deşi după polimerizarea în emulsie, polimerizarea în suspensie este procedeul cu cea mai largă aplicaţie industrială, literatura de specialitate oferă foarte puţine indicaţii cu privire la cinetica şi mecanismul acestui proces. Datele existente se referă la stadiul iniţial al polimerizării cînd concentraţia iniţiatorului şi monomerului poate fi considerată constantă.

I. A. Schneider şi H. Gunesh [580], au pus la punct o metodă permiţînd tratarea cinetică completă a polimerizării în suspensie, bazată pe evaluarea căldurii de reacţie ca funcţie de timp. Cunoscînd că raportul fazelor nu influenţează mecanismul [581—585], autorii antrenează căldura de reacţie cu cantităţi riguros măsurate de apă de termostatare, necesară pentru menţinerea izotermicităţii procesului. Reprezentînd grafic cantitatea de apă utilizată în acest scop, în tot timpul desfăşurării reacţiei, funcţie de timp, ei obţin o curbă integrală ce concordă bine cu datele furnizate de măsurarea variaţiei în timp a conversiei şi masei moleculare medii (fig. 97). Este astfel posibilă urmărirea polimerizării în perle pe întregul interval de timp

al desfăşurării procesului. Din figura 98, rezultă dependenţa vitezei de polimerizare de concentraţia iniţiatorului, verificîndu-se pentru stadiile incipiente ecuaţia: $v = k[I]^{1/2}$.

2.5.8.3. Polimerizarea în emulsie

Polimerizarea în emulsie reprezintă un *proces multifazic* în care monomerul se află fin dispersat într-un lichid diluant, de obicei apa, în prezenţa unui *agent de emulsionare* eficient. *Emulsionanţii* sînt substanţe cu însuşiri semicoloidale, de tipul săpunurilor sau altor agenţi activi de suprafaţă. Emulsia se menţine sub agitare continuă la temperatura de polimerizare dorită, inferioară temperaturii de fierbere a apei. Spre deosebire de polimerizarea efectuată în mediu omogen, utilizînd solvenţi organici, scumpi, inflamabili, incomplet recuperabili, cea în emulsie foloseşte apa care depăşeşte aceste inconveniente, îndeplinind rol de termoreglare şi prezentînd o capacitate calorică mai ridicată. În timpul reacţiei se formează un *hidrosol*, denumit curent *latex*, uşor agitabil.

Latexurile obţinute se folosesc sau ca atare, pentru filme, adezivi, impregnări, mase spumoase, etc., sau se supun coagulării în scopul separării polimerului. Această metodă este astăzi cea mai răspîndită în practica industrială, datorită unor multiple avantaje. Singurul inconvenient constă în impurificarea polimerului cu emulsionant, ceea ce în unele cazuri trebuie evitat.

Polimerizarea în emulsie prezintă o serie de particularităţi comparativ cu cea realizată în mediu omogen. S-a observat spre exemplu că polimerizarea monomerilor practic insolubili în apă (butadienă stiren, clorură de vinil, izopren), nu are loc dacă se folosesc emulsionanţi solizi sau substanţe tensioactive ce conţin doar 8—10 atomi de carbon în moleculă. Procesul, decurge relativ rapid însă, dacă se utilizează substanţe tensioactive care prezintă o grupă polară (de obicei ionogenă) şi un lanţ alchilic sau arilalchilic hidrofob conţinînd 14—20 atomi de carbon (mersolaţi, necal, etc.), ce se dispun în mediul de lucru sub formă de micele (Fig. 99). Acest fapt arată că asemenea substanţe îndeplinesc nu numai rolul de stabilizatori ai emulsiei ci participă la polimeri-

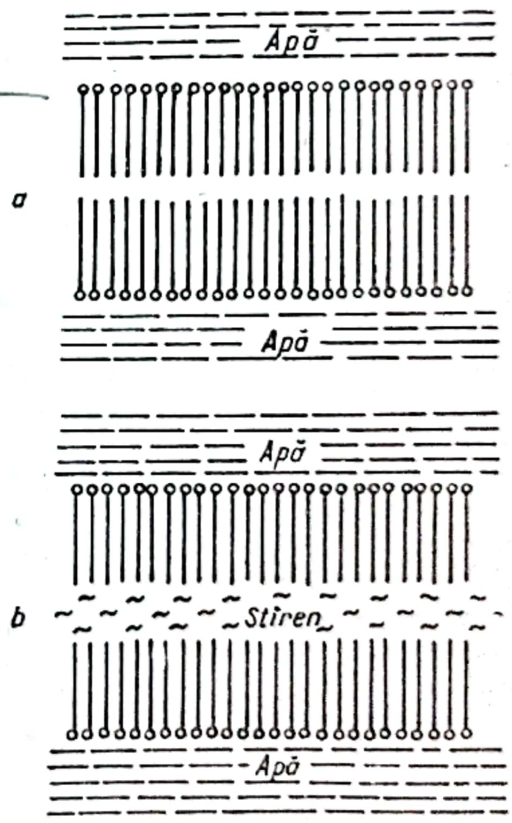


Fig. 99 Micele de săpun cu structură lamelară: a — soluţie apoasă; b — emulsie apoasă de stiren [503]

zarea propriu-zisă. O asemenea comportare, este pusă în legătură cu caracterul lor semicoloidal.

S-a observat de asemenea că în timp ce dimensiunile picăturilor emulsiei iniţiale sînt 1—10μ, fiind uşor vizibile la microscop, particulele de polimer din latexul final au raza medie sub 0,1μ. Pe măsura desfăşurării procesului se produce deci o creştere a gradului de dispersie, de aproximativ 100 ori.

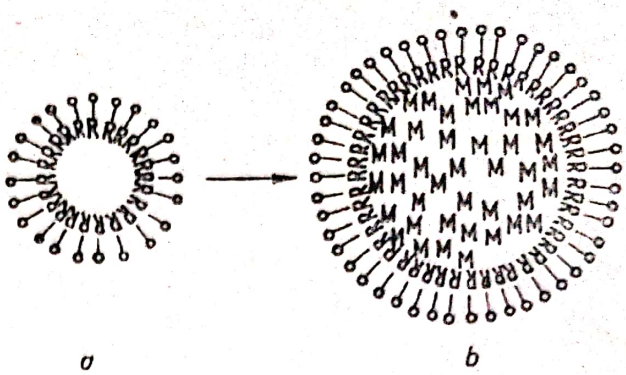
O altă caracteristică este aceea că la grade de conversie cuprinse între 20—60%, viteza de reacţie este independentă de gradul de transformare.

S. S. Medvedev, subliniază că polimerizarea în emulsie, pe lîngă importanţa sa chimico-tehnologică, mai suscită interes datorită unor particularităţi ce-o apropie de numeroase procese proprii organismelor vii — vegetale şi animale, implicînd participarea unor *detergenţi biologici* (lipide, lecitină, etc.). Aceste particularităţi sînt legate, de faptul, că polimerizarea în emulsie fiind un proces radicalic înlănţuit se desfăşoară în particule de dimensiuni mici ce cumulează proprietăţi specifice atît corpurilor solide cît şi lichide. În legătură cu aceasta se profilează o altă caracteristică a polimerizării în emulsie şi anume limita de separare estompată dintre faza polară (apa) şi cea nepolară (sau slab polară) ce favorizează desfăşurarea atît a reacţiilor radicalice cît şi ionice în procesul de polimerizare [586].

Teoria calitativă a polimerizării în emulsie unanim acceptată, se bazează pe lucrările lui W. D. Harkins [588, 589], A. I. Jurjenko [590—594], W. W. Smith şi R. H. Ewart [595] şi R. N. Haward [596].

În esenţă, *o polimerizare în emulsie, decurge într-un sistem format dintr-un mediu apos, un monomer insolubil în apă, un agent de emulsionare şi un iniţiator solubil în mediul furnizor de radicali.*

Introducînd agentul de emulsionare în apă, în exces, la o concentraţie sub cea critică, se formează *agregate micelare*, care în funcţie de natura emulsionantului conţin 50—100 molecule săpun (sau un alt detergent) cu diametrul de 50 Å, realizînd o concentraţie de 10^{18} micele/ml apă. Prezenţa micelelor creşte considerabil solubilitatea monomerului. Studii cu raze X şi difuzia luminii, arată că micelele se dezvoltă mult la adăugarea monomerului, ale cărui molecule se interpun printre lanţurile hidrocarbonate ale detergentului. Cantitatea de monomer, prezentă în mediul de reacţie este însă mult mai mare decît cea care poate fi preluată de micelele de săpun şi din această cauză cele mai multe dintre moleculele sale rămîn sub formă de picături, mult mai mari ca dimensiuni decît micelele (~10.000 Å). Pentru cantităţi de monomer curent folosite în polimerizările în emulsie, rezultă aproximativ 10^{11} picături/ml fază apoasă. Iniţial cea mai mare cantitate de monomer se află sub formă de picături macroscopice, iar concentraţia în detergent este maximă. Calculele arată că la concentraţii uzuale de emulsionant (1—2%) şi monomer, (40—60%) numărul micelelor de emulsionant/ml este de ordinul 10^{18}, iar cel al picăturilor este de 10^{8} ori mai mic. Totodată diametrul lor este de aproximativ 1000 ori mai mare. Rezultă că suprafaţa totală a micelelor este de aproximativ 100 de ori mai mare decît cea a picăturilor de monomer. Schematic procesul umflării micelelor de săpun datorită



a *b*

Fig. 100 Umflarea micelei detergentului cu monomer: a — micela inițială; b — micela umflată cu monomer [587]

pătrunderii monomerului rezultă din figura 100. Micelele fiind puternic umflate de faza apoasă vor permite difuzia liberă a inițiatorului dizolvat în ea. Introducerea acestuia (apă oxigenată, persulfat de potasiu) în emulsie, este urmată de descompunerea în radicali sau radical-ioni, proces intensificat ulterior datorită prezenței ionilor reducători sau oxidanți formați, care intensifică transferul de electroni, generînd noi radicali. În cazul folosirii persulfatului de amoniu, la 50 °C, în polimerizarea stirenului se formează 10^{13} radicali $\dot{S}O^{-}$/ml apă la concentrații curente ale inițiatorului. Radicalii formați reacționează imediat cu micile cantități de monomer dizolvate în faza apoasă, transformîndu-se în ion-radicali sulfat-organici. După efectuarea reacției promotorul radicalic conține drept parte componentă o moleculă organică și datorită echilibrului dinamic ce se instaurează între agentul de emulsionare micelar și cel dizolvat molecular, el poate fi încorporat în micelă. Conform teoriei lui W. D. Harkins [588, 589] și Smith-Ewart [595], în interiorul micelei partea organică a radicalului intrat întîlnește o concentrație mare a monomerului solubilizat care favorizează creșterea rapidă a lanțului.

Odată polimerizarea începută sistemul trece într-o stare de modificare continuă a echilibrului. Cantitățile de monomer dizolvate micelar, consumate prin polimerizare, sînt imediat înlocuite cu altele ce difuzează rapid din picăturile de monomer relativ mari, sau chiar din alte micele în care polimerizarea nu s-a declanșat. Micelele în care s-a inițiat polimerizarea poartă denumirea de micele active. Acestea se umflă treptat din cauza prezenței lanțurilor macromoleculare.

Spre exemplu, conducînd polimerizarea stirenului la 50 °C se constată că o micelă care a suferit atacul unui radical își mărește într-un minut volumul inițial de aproximativ 250 ori. Creșterea unei asemenea micele este însoțită de formarea unei noi interfețe polimer-apă, în care moleculele emulsionantului se absorb în faza apoasă. Ca rezultat, condiția de echilibru dintre agentul emulsionant dizolvat molecular și cel micelar se anulează, micelele se despart spre a restabili valoarea de echilibru a concentrației emulsionantului dizolvat molecular. În procesul de formare a fiecărei particule de polimer, dispar numeroase micele. Totuși numai o mică parte din micelele inițiale sînt transformate în polimer, astfel că latexul final conține aproximativ 10^{15} particule/ml apă. Procesul formării particulelor de polimer constă în absorbția continuă a agentului de emulsionare la suprafața celor formate în stadiile inițiale astfel, că final, după ce s-au realizat conversii de aproximativ 10—20% în mediul de reacție nu mai există micele și deci procesul formării a noi particule încetează. Polimerizarea într-o micelă sau într-o

particulă de polimer, în acest stadiu, nu epuizează cantitatea de monomer ce-o are la dispoziție, din cauza forțelor osmotice care permit difuzia unor cantități din monomerul picăturilor prin faza apoasă spre particulele de polimer, asigurînd menținerea în exces a cantității ce se consumă în reacție. Admițînd că particulele de monomer sînt suficient de mici (menținute printr-o agitare eficientă), înlocuirea monomerului consumat prin reacție, pe calea difuziei, în scopul respectării condiției echilibrului dinamic ce se manifestă în fiecare moment, constînd în umflarea particulelor de polimer pe seama unor cantități suplimentare de monomer, este încă suficient de rapidă rezultă că picăturile de monomer vor dispare din amestecul de reacție înainte ca polimerizarea să fie completă. În aceste condiții procesul de sinteză al polimerului este ușor atenuat, în final fiind posibile conversii mari. Distrugerea echilibrului procesului se repetă de un număr de ori, pînă cînd întreaga cantitate de monomer s-a consumat. Schematic un asemenea mecanism se redă în figura 101. Într-un sistem în care decurge polimerizarea în emulsie, o macromoleculă trebuie privită ca o unitate în continuă creștere, întrucît: 1) polimerul apare în stare încolăcită (în orice caz nu complet întinsă); 2) există într-o stare puternic umflată, caracterizată printr-o vîscozitate avansată; 3) echilibrul intern este reglat de existența săpunului, în sfîrșit 4) aprovizionarea cu monomer este încă mare, datorită procesului de difuzie.

Deși există și posibilitatea unei inițieri termice, în polimerizarea în emulsie se folosește de cele mai multe ori o sursă de radicali liberi. Radiațiile γ și fotoliza compușilor fotosensibili, sînt căi doar accidental utilizate. De cele mai multe ori radicalii se obțin pe cale chimică. Astfel persulfații, sînt buni inițiatori conducînd la radicali-ioni organici prin descompunere, caracterul lor anionic prevenind difuzia în micele sau particule încărcate negativ, atunci cînd se folosesc agenți de emulsionare anionici. Întrucît acești radicali-ioni sînt inițiatori eficienți ai polimerizării în emulsie, este posibil ca ei să declanșeze chiar polimerizarea monomerilor insolubili în apă.

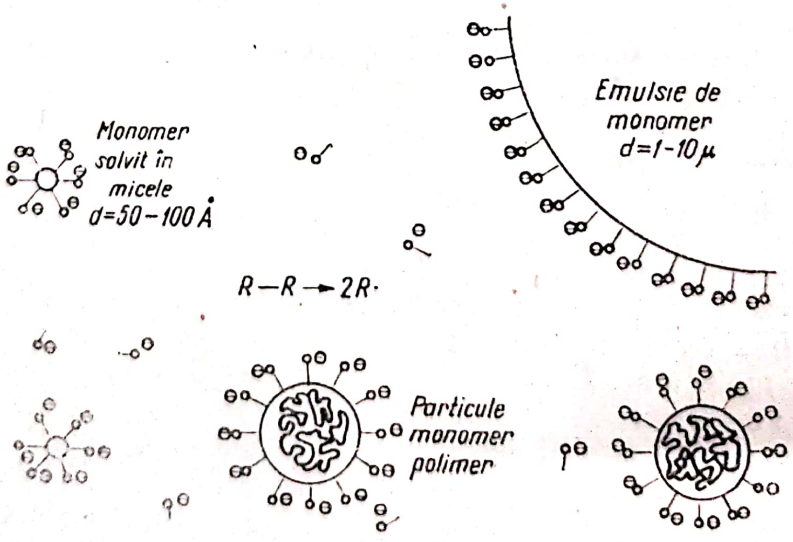


Fig. 101 Reprezentarea schematică a mecanismului de reacție în primele stadii ale polimerizării în emulsie [587]

Alţi iniţiatori utilizaţi la realizarea polimerizării în emulsie sînt peroxizii a căror descompunere radicalică s-a dovedit chiar mai eficace în acest caz decît în sistem omogen. Dovada a fost făcută prin determinarea vitezei de descompunere a hidroperoxidului de cumen care la polimerizarea în emulsie este de cîteva ori mai mare decît la polimerizarea în soluţie a stirenului. Explicaţia rezultă din considerarea unui fenomen interfacial: prin descompunerea hidroperoxidului se formează doi radicali dintre care unul singur organic, de tip RO·. Acesta va trece în faza organică în timp ce fragmentul anorganic HO• va rămîne în cea apoasă, unde poate participa la reacţii ulterioare. Rezultă că radicalii intră în faza organică unul cîte unul, aşa cum se întîmplă în cazul iniţiatorilor solubili în apă.

Printr-un studiu comparativ al comportării iniţiatorilor în procesele de polimerizare în emulsie s-a constatat că cei redox necesită energiile cele mai mici de activare (10 Kcal/mol faţă de aproximativ 17 Kcal/mol cerute de ceilalţi iniţiatori) pentru formarea radicalilor liberi, la temperaturi relativ joase [599].

Utilizarea persulfaţilor în sisteme redox de iniţiere a polimerizării în emulsie se bazează pe reacţiile:

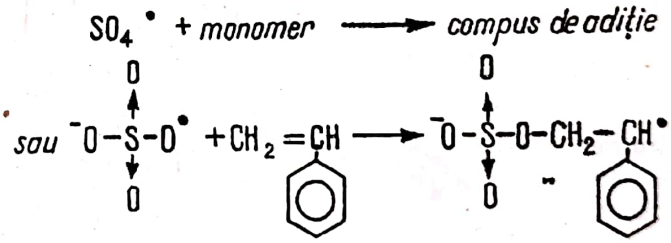
$$S_2O_8^{2-} + \text{agent reducător} \rightarrow SO_4^{2-} + \overline{SO_4^{\cdot}} + \text{red}^+ \qquad [2-468]$$

$$\overline{SO_4^{\cdot}} + H_2O \rightarrow HO\cdot + SO_4^{2-}$$

cînd agentul reducător este $S_2O_3^{2-}$:

$$S_2O_8^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + \overline{SO_4^{\cdot}} + S_2O_3^{-} \qquad [2-469]$$

Iniţierea:



În cazul sistemului apă oxigenată-ion feros reacţiile sînt:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\bullet} + Fe^{3+} + {}^{-}OH \qquad [2-470]$$

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + {}^{-}OH$$

$$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow H_2O + HOO\cdot$$

$$Fe^{2+} + HOO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HOO^{-}$$

$$Fe^{3+} + HOO\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$

De multe ori alături de cele patru componente principale ce alcătuiesc sistemul polimerizării în emulsie (faza apoasă, monomerul, iniţiatorul şi agentul de emulsionare) se introduce şi a cincea denumită adesea modificator. Modificatorul e de obicei un agent de transfer de lanţ, care se introduce

în scopul reglementării masei moleculare. El poate fi spre exemplu mercaptan şi în acest caz reacţiile sînt:

$$\wedge\!\!\wedge\!\!\wedge M^{\cdot} + HSR \longrightarrow \wedge\!\!\wedge\!\!\wedge MH + HS^{\cdot} \qquad [2-471]$$

$$RS^{\cdot} + M \xrightarrow{rapid} RSM^{\cdot}$$

Faza a doua a acestei reacţii nu afectează viteza, fiind relativ rapidă. Structura modificatorului se alege în funcţie de tipul concret de polimerizare în emulsie.

Pe acelaşi principiu este posibilă iniţierea *polimerizării inverse în emulsie* [600]. În acest caz se foloseşte un monomer hidrofil, de obicei sub formă de soluţie apoasă, emulsionat într-o fază continuă uleioasă, iniţiatorul fiind solubil în ea. Compuşii macromoleculari astfel obţinuţi se prezintă ca reţele vîscoase, formate din particule de polimer hidrofil, umflat în apă, comprimate submicroscopic, dispuse coloidal în faza uleioasă continuă. Mărimea medie a acestor reţele este ceva mai mică de 0,05 μ. Mecanismul polimerizării inverse în emulsie, aşa cum rezultă din figura 102 este contrar celui normal, reprezentat în figura 100.

În concluzie se poate spune că în cazul polimerizării în emulsie, procesul iniţiat în micelele detergentului ce conţin monomer solubilizat, se desfăşoară în volumul particulelor latexului format, independente unele faţă de altele. Concentraţia monomerului în acestea, la conversii importante este practic constantă, ca urmare a difuziei moleculelor sale prin faza apoasă din picături, către particulele latexului. Mărimea particulelor emulsiei creşte pe măsura creşterii conversiei, dar de la o anumită valoare a acesteia (~20%) numărul lor nu se mai modifică. Noi micele nu se mai pot forma în sistem deoarece aria totală a suprafeţei particulelor creşte, iar concentraţia emulsionantului în faza apoasă scade sub concentraţia critică a micelelor. Acestea din urmă există doar în primele stadii ale procesului, ulterior detergentul micelar se absoarbe la suprafaţa particulelor latexului. La sfîrşitul procesului picăturile de monomer încep să dispară şi viteza polimerizării devine strict dependentă de concentraţia acestuia.

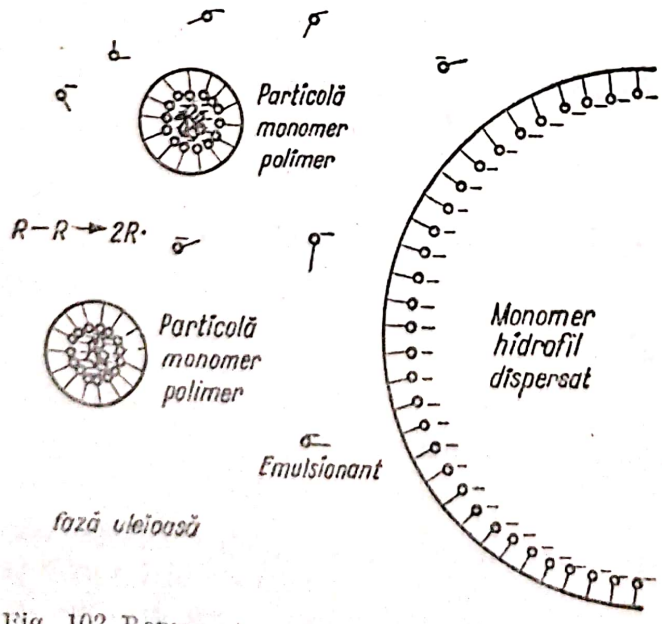


Fig. 102 Reprezentarea schematică a mecanismului polimerizării inverse în emulsie [599]

Plecînd de la această reprezentare a polimerizării în emulsie W. V. Smith şi R. H. Ewart au definit teoria cantitativă a acestui tip de proces, care ulterior a căpătat o largă răspîndire. Una dintre problemele esenţiale ale acestei teorii priveşte numărul de radicali liberi aflaţi într-o particulă oarecare a latexului. Acest număr *n*, este diferit pen-

tru diferite particule, dar apreciind că volumele acestora sînt mici, el nu poate fi prea mare.

În calculele lor Smith şi Ewart iau în considerare trei cazuri posibile, pentru desfăşurarea polimerizării în emulsie în particulele monomer-polimer:

Cazul 1: Viteza de intrare a radicalilor în particule este mică, iar cea de ieşire mare. Acesta e un caz puţin probabil căci macroradicalul nu va putea difuza din particulă cu o viteză mai mare decît a unui radical mic ce intră în ea.

Cazul 2: Viteza de ieşire sau întrerupere a macroradicalilor este mult mai mică decît cea de intrare. Deci, viteza procesului de polimerizare va fi descrisă de expresia proprie polimerizării în bloc:

$$v_2 = k_2[\mathrm{M}][k_0 f \mathrm{I}/k_3]^{1/2} \qquad [2-472]$$

Cazul 3: Viteza de întrerupere este mult mai mare decît cea de intrare sau ieşire a macroradicalilor în şi din particulă. Aceasta corespunde probabilităţii ca în fiecare moment în particulă să existe maximum un radical ce poate suferi procesul de creştere, sau nici unul, deci numărul mediu de radicali $\bar{n}$ ce revin unei particule de latex este 1/2. Deci, dacă sistemul conţine N particule de latex, jumătate din ele va conţine cîte un macroradical, iar restul nu vor conţine de loc. Aceasta înseamnă că prin captarea unui radical din faza apoasă de către particulă, în ea vor apare lanţuri de polimer, iar intrarea unui al doilea radical conduce obligatoriu la întrerupere. Rezultă deci pentru viteza de polimerizare:

$$-\frac{\mathrm{dM}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{M}]\frac{N}{2} \qquad [2-473]$$

Mărirea concentraţiei iniţiatorului nu induce accelerarea vitezei de polimerizare, deşi masa moleculară a polimerului format în aceste condiţii, va fi afectată. Ecuaţia [2—473] poate fi utilizată pentru calculul masei moleculare, presupunînd că nu se produc reacţii de transfer. Viteza de descompunere a iniţiatorului, notată cu ρ în aceste condiţii, este dată de:

$$\rho = k_0[\mathrm{I}]$$

unde [I] — concentraţia iniţiatorului, iar k_0 — constanta descompunerii; N/ρ — va exprima durata de creştere a lanţului, iar masa moleculară va fi $k_2(\mathrm{M}/\rho)$. Orice creştere a lui [I] determină mărirea valorii ρ şi deci micşorarea masei moleculare.

O relaţie între numărul de particule formate şi concentraţia iniţială a agentului emulgator şi a iniţiatorului a fost exprimată de către Smith şi Ewart prin:

$$N = k([E]A_E)^{3/5}(\rho/\mu)^{2/5} \qquad [2-474]$$

unde: $[E]$ — concentraţia emulsionantului g/ml; A_E — aria ocupată de un gram de agent de emulsionare; ρ — viteza de formare a radicalului; μ — viteza de creştere a particulei. Unul dintre factorii ce complică utilizarea acestei ecuaţii este dependenţa vitezei de creştere de mărimea parti-

Scanned with OKEN Scanner

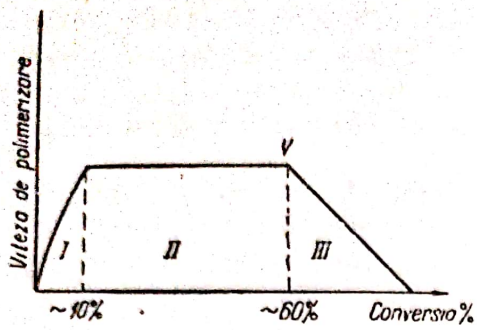


Fig. 103 Variaţia vitezei de polimerizare cu gradul de conversie, la polimerizarea în emulsie [601]

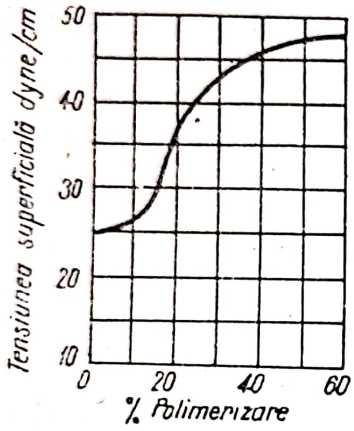


Fig. 104 Variaţia tensiunii superficiale cu gradul de conversie [601]

culelor [601]. În legătură cu determinarea valorii k, S m i t h şi E w a r t apelează la o serie de presupuneri. Astfel una dintre ele a fost că radicalii nu vor intra în particulele latexului atît timp cît mai există micele, găsind astfel o valoare $k = 0{,}53$; o a doua că atît micelele cît şi particulele vor concura în privinţa radicalilor şi deci $k = 0{,}37$. Experimental s-a găsit pentru k valoarea 0,4.

H. G e r r e n s [600] a verificat cinetica propusă de S m i t h şi E w a r t excluzînd riguros oxigenul din mediul de reacţie şi găsind trei domenii distincte pe curba reprezentînd relaţia conversie-viteză: primul, definit prin ecuaţia:

$$v_2 = k_2[\mathrm{M}][\mathrm{N}/2] \qquad [2-475]$$

care verifică datele lui W. V. S m i t h şi R. H. E w a r t; al doilea, caracterizat printr-o ecuaţie ce conţine o altă constantă $k_1 = k_2\ (N/2)f$:

$$v_2 = k_1[\mathrm{M}]/f \qquad [2-476]$$

Tranziţia dintre domeniile 1 şi 2 corespunde gradului de conversie la care picăturile de monomer dispar, viteza fiind în acest caz de ordinul întîi căci raportul monomer-polimer scade. În cel de al treilea domeniu, viteza creşte continuu întrucît, pe de o parte, particulele fiind deja mari durata între două intrări succesive ale radicalilor are o valoare cuprinsă între intrarea celui de al doilea radical şi începutul întreruperii, iar pe de altă parte viscozitatea mediului crescînd este favorizat efectul Trommsdorff, diminuînd viteza de întrerupere din cauza micşorării mobilităţii macroradicalilor în creştere. Cele trei domenii distinctive ce se manifestă în timpul polimerizării în emulsie rezultă din figura 103, iar modificarea tensiunii superficiale din figura 104.

Teoria lui W. V. S m i t h şi R. H. E w a r t prezintă următoarele limitări:

1) Este aplicabilă numai în domeniul liniar al dependenţei viteză-conversie;

2) Valori extreme ale temperaturii, concentraţia iniţiatorului şi raportul monomer-apă modifică numărul şi mărimea particulelor;

3) Pentru monomerii a căror solubilitate în apă este mai mare decît a stirenului (monomer utilizat de S m i t h—E w a r t ca model), teoria probabil nu este aplicabilă;

4) Polimerizarea este controlată de procesul de difuzie, fapt omis de autori;
5) Trebuie să se ia în considerare și capacitatea de solvire a polimerului în monomer. Dacă acesta nu se dizolvă continuu va fi posibilă apariția de noi particule;
6) Monomerii de tip alilic se întrerup succesiv prin reacții de transfer de lanț. În aceste condiții, adăugarea unor cantități mai mari de inițiator va determina o creștere a valorii v_2.

B. M. E. Van der Hoff redă creșterea particulelor prin ecuația:

$$\Delta v/\Delta t = kd^n \qquad [2-477]$$

în care d — diametrul particulei. Exponentul n scade, pe măsura ce particulele cresc ca dimensiuni. S-a constatat că particulele mici, cresc mai repede decît cele mari cînd $n < 3$; invers cînd $n > 3$ are loc creșterea mai rapidă a particulelor mari.

Ecuația inițială exprimată de W. V. Smith și R. H. Ewart pentru regimul staționar, poate fi scrisă sub o altă formă, propusă de Van der Hoff. Particulele latexului conținînd n radicali, se pot forma pe două căi: prin intrarea radicalului într-o particulă cu $n - 1$ radicali și din particule conținînd $n + 2$ radicali, datorită recombinării. În acest caz viteza formării a N_n particule de latex, conținînd n radicali, va fi:

$$\Delta N_n/\mathrm{d}t = [v_1 \cdot N_A v]\, N_{n-1} + [k_{3(n+2)(n+1)}/N_A v]\, N + 2 \qquad [2-478]$$

iar vitezele de dispariție determinate de trecerea lor în particule conținînd $(n + 1)$ și $(n - 2)$ radicali:

$$-\Delta N_n/\mathrm{d}t = [v_1 N_A v]N_n + [k_{3n(n-1)}/N_A v]N_n \qquad [2-479]$$

În stare staționară:

$$[v_1 N_A v]N_{n-1} + [k_{3(n+2)(n+1)}/N_A v]\, N+2 = [v_1 N_A v + k_3 n_{(n-1)}/N_A v]\, N_n \qquad [2-480]$$

unde: v_1 — viteza de inițiere; k_3 — constanta vitezei de întrerupere; v — volumul unei particule de latex; N_A — numărul lui Avogadro.

Rezolvarea matematică a ecuației [2—480] aparține lui W. H. Stockmayer care obține cu ajutorul funcțiilor Bessel de forma I [601]:

$$z \equiv \frac{\bar{n}}{a/4} = \frac{I_0(a)}{I_1(a)}\ ;\ a = 4(v_1/2k_3)^{1/2} N_A v \qquad [2-481]$$

unde $\bar{n}$ — numărul mediu de radicali dintr-o particulă; I_0 și I_1 — funcțiile Bessel de ordinul 0 și 1 în raport cu argumentul. Din aceste ecuații rezultă că determinarea concentrației în radicali, în regim staționar, se poate face prin:

$$[\mathrm{R}\cdot] = \bar{n}N/N_A = z(v_1/2k_3)^{1/2} \qquad [2-482]$$

Scanned with OKEN Scanner

deci viteza de inițiere a polimerizării și gradul de polimerizare, vor fi:

$$v_2 = z(v_1 k_2^2/2k_3)^{1/2}[M] \qquad [2-483]$$

$$\overline{GP} = z(2k_2^2/v_1 k_3)^{1/2}[M] \qquad [2-484]$$

unde z — coeficient fracționar.

Ecuațiile [2—482]—[2—484] se deosebesc de cele ce caracterizează polimerizarea în soluție prin factorul z, determinat de gradul de separare al sistemului de reacție într-un număr mare de particule discrete, independente unele de altele. Evident, dacă $z = 1$ o asemenea „particulă" va reprezenta întregul sistem de reacție, iar procesul va decurge după legile polimerizării radicalice obișnuite în soluție. În acest caz a este mai mare ca 10. Pe măsura scăderii parametrului a, z cresc, viteza de polimerizare și masa moleculară a polimerului de asemenea cresc. Cercetarea unor serii de funcțiuni Bessel a arătat [601] că micșorarea lui a pînă la valori sub 0,1 conduce la asemenea valori $\overline{n}$ (număr de radicali ce revine la o particulă a latexului) care practic nu se deosebesc de cele stabilite de Smith și Ewart ($n = 1/2$).

Teoria lui Smith și Ewart, dezvoltată de Haward, Stockmayer, Gerrens și Van der Hoff, prezintă un deosebit interes întrucît cu ajutorul ei s-au stabilit legile modificării numărului de radicali în particulele izolate ale latexului, mici ca dimensiuni în funcție de condițiile polimerizării. Concluziile sale nu sînt însă valabile pentru cercetarea proceselor reale de polimerizare în emulsie, ce decurg în prezența agenților de emulsionare ionici [604, 605].

S. S. Medvedev, consideră că datele teoriei lui Smith—Ewart sînt insuficiente pentru a cuprinde întreaga sferă de fenomene ce concură la efectuarea polimerizării în emulsie. El consideră că neajunsul principal al teoriei amintite, referitoare la polimerizarea în emulsie în prezența emulsionanților ionici este caracterul discret ce se conferă particulelor latexului.

S. S. Medvedev, emite următoarea teorie valabilă în aceste condiții [586, 602, 603]: chiar în stadiul inițial al polimerizării are loc formarea particulelor latexului care apar din micelele emulsionantului și monomerul dizolvat. Particulele de latex sînt termodinamic stabile ca de altfel și micelele. Procesele ce apar în ele, legate de formarea polimerilor, distrug stabilitatea sistemului, ceea ce corespunde în fapt unei comportări de grup molecular. Natura de grup se manifestă prin aceea că straturile de absorbție monomoleculară, constînd din molecule de emulsionant, depuse la suprafața particulelor latexului, sînt formate dintr-un număr mare (40—100) de micele primare. Ca urmare aceasta produce creșterea particulelor și limitarea numărului lor. Particulele latexului posedă din acest motiv stabilitate mai ridicată comparativ cu cea a micelelor dizolvate. Totuși straturile de absorbție de la suprafața particulelor de latex păstrează într-o anumită măsură capacitatea de schimb interfazic, astfel că procesele de polimerizare ce decurg în diferite particule sînt intercondiționate. Această presupunere este confirmată de date referitoare la modificarea numărului de particule, a suprafeței lor totale și a diametrului la diferite grade de conversie ale stirenului și metacrilatului

Scanned with OKEN Scanner

de metil (fig. 105, 106) [586]. Se observă că numărul de particule scade puternic pe măsura creşterii gradului de polimerizare, suprafaţa totală a particulelor rămîne constantă, iar diametrul lor mediu este proporţional cu gradul de conversie. S-au obţinut în acest sens rezultate privind polimerizarea metacrilatului de metil şi izoprenului.

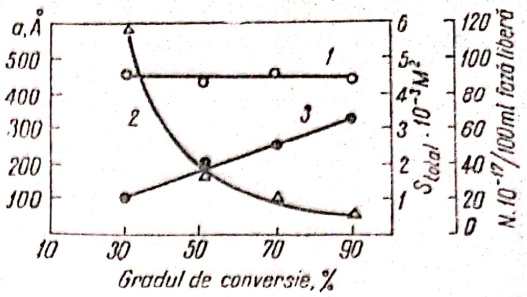


Fig. 105 Dependenţa diametrului d(1) numărului de particule N(2) şi suprafeţei totale S_{total} (3) de gradul de conversie al stirenului [586]

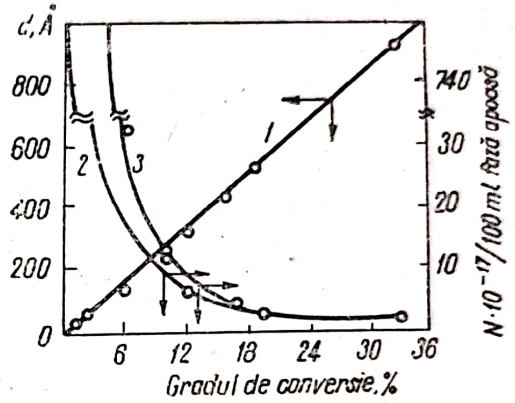


Fig. 106 Dependenţa diametrului d(1) şi numărului particulelor latexului N(2,3) de gradul de conversie al metacrilatului de metil, la diferite raporturi iniţiale monomer : soluţie emulsionant [586]

Un alt neajuns al teoriei lui Smith—Ewart, reliefat de S. S. Medvedev este că ea se întemeiază pe polimerizarea stirenului în prezenţa persulfatului de amoniu, iniţiator solubil în apă, cînd radicalii formaţi sînt imediat înglobaţi în micele. Există însă numeroase procese de polimerizare, utilizînd sisteme iniţiatoare, sau iniţiatori solubili în hidrocarburi. În acest caz radicalii nimeresc în particulele latexului împreună cu monomerul, unde are loc iniţierea.

Teoria Smith—Ewart ignorează dependenţa reacţiei de iniţiere de proprietăţile fizico-chimice ale suprafeţei particulelor latexului la care se referă scăderea barierei de activare, efectul de sare, dependenţa vitezei de iniţiere de natura emulsionantului şi pH-ul mediului. Existenţa încărcărilor la suprafaţa particulelor şi stratului de difuzie a contraionilor favorizează intensificarea formării radicalilor primari. Tabela 107, arată că energia totală de activare a polimerizării în emulsie ($E_{totală}$) a stirenului este cu 5—10 Kcal/mol mai mică decît la procesele conduse în masă sau soluţii, iar energia de iniţiere (E_{in}) cu 7—14 Kcal/mol.

Influenţa efectelor de încărcare a particulelor este semnalată de asemenea într-o lucrare recentă a lui J. W. Breitenbach şi colab. [604]. Ei arată, prin determinarea electroforetică a direcţiei de deplasare

Tabela 107

Compararea energiilor de activare ale polimerizării stirenului în masă și emulsie [586]
(Kcal/mol)

Condițiile polimerizării	E_{total}	E_{in}
Inițiator: peroxid de benzoil ($0{,}7 \cdot 10^{-2}$mol/l)		
în „masă" sau hidrocarburi	21	25
în emulsie: laurat de sodiu (4,7%)	11	—
emulsionant MK* (5%)	16	20
Inițiator: hidroperoxid de butilizopropilbenzen ($4{,}2 \cdot 10^{-2}$mol/l)		
în „masă" sau hidrocarburi	17,7	26
în emulsie: emulsionant MK (5%)	14,7	19
Inițiator: AIBN ($5 \cdot 10^{-2}$mol/l)		
în „masă" sau hidrocarburi	21	32
în emulsie: emulsionant MK (1%)	14	19

* Emulsionant MK — săruri de sodiu ale sulfoacizilor din seria grasă $C_{15}H_{31}SO_3Na$.

a particulelor latexului, că în latexuri în care concentrația electrolitului (emulsionantului ionic și un adaus electrolitic) este sub cea care asigură viteze maxime de reacție, se favorizează încărcarea cu electricitate pozitivă a particulelor, iar la concentrații mai mari decît aceasta, încărcarea negativă. În domeniul corespunzător vitezei maxime se produce o inversiune a încărcării (tabela 108).

Tabela 108

Polimerizarea în emulsie a stirenului, la 50 °C; raportul în greutate stiren : fază apoasă = 1 : 3; inițiator AIBA—Cl ($\alpha\alpha'$ clorură de azobisizobutiroamidiniu $4 \cdot 10^{-4}$mol/l; emulsionant cetil trimetilamoniu bromură $4 \cdot 10^{-2}$mol/l; electrolit adăugat KBr, concentrații variabile [605]

KBr (mol/l)	Viteza inițială (% · min^{-1})	KBr [mol/l]	Viteza inițială [% · min^{-1}]
0	0,925	0,02	0,990**
0,002	0,930	0,04	0,925***
0,01	0,960	0,1	0,900
0,01*	0,960	0,2	0,900

* Electrolit străin $CaCl_2$
** Valoare medie între patru încercări concordante
*** Valoare medie între două încercări concordante

Cercetări special conduse, au demonstrat că în emulsie viteza descompuneri inițiatorilor în radicali liberi este mai mare decît la polimerizarea în masă sau omogenă, dovedind că descompunerea se produce la suprafața particulelor latexului. În baza rezultatelor obținute pe un interval larg de concentrații a monomerilor, emulsionanților și inițiatorilor a fost posibilă o nouă

Scanned with OKEN Scanner

reprezentare a legităţilor şi particularităţilor topochimice ale polimerizării în emulsie [590—596; 607, 608].

Una dintre particularităţile cinetice ale polimerizării în emulsie este constanţa vitezei sale pînă la grade de conversie relativ ridicate (pînă la dispariţia moleculelor de monomer). Luînd în considerare că reacţia de iniţiere decurge la suprafaţa particulelor şi în condiţiile schimbului interfazic dintre particule, a apărut ideea că straturile absorbante formate din moleculele agentului de emulsionare, reprezintă factorul esenţial ce determină cinetica procesului.

Rolul straturilor absorbante depuse la suprafaţa particulelor nu se reduce numai la asigurarea stabilităţii şi la creşterea numărului de radicali primari, ci se manifestă şi în determinarea locului unde decurge polimerizarea. Dacă se admite că reacţiile dintre radicalii primari şi monomer decurg rapid, iar difuzia moleculelor mari lent, se poate considera că procesul de polimerizare se efectuează în întregime în apropierea suprafeţei de separare, într-o zonă îngustă formată din straturi monomoleculare de emulsionant. Lărgimea acestui domeniu este determinată de condiţiile de difuzie şi rămîne constantă în timpul procesului, pînă la dispariţia picăturilor de monomer.

O altă particularitate a acestor procese, este existenţa unei acţiuni interfazice dintre particulele individuale ale latexului. S. S. Medvedev, face în legătură cu aceasta presupunerea că, întreaga cantitate de detergent (săpun) este aceeaşi în sistem şi deci polimerizarea cu emulsionanţi ionici poate fi privită ca un proces omogen. Deci se poate admite un sistem obişnuit de reacţii de polimerizare radicalică, raportînd concentraţiile tuturor reactanţilor la unitatea de fază apoasă.

S-a stabilit, în cazul unui număr mare de monomeri (stiren, izopren, metacrilat de metil, clorură de viniliden, cloropren) în prezenţa numeroşilor emulsionanţi şi iniţiatori, că funcţie de condiţiile de lucru, viteza de polimerizare $\Delta q/\mathrm{d}t$ (q — cantitatea de polimer raportată la unitatea de fază apoasă) poate rezulta din relaţii ca cele reprezentate în figura 107. Se consideră că dreapta 1 (Fig. 107) caracterizează procesele ce decurg în prezenţa iniţiatorilor puţin solubili, ce intră în particule împreună cu monomerul. Deci:

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = k_1(\mathrm{I})^{1/2}[\mathrm{E}](\mathrm{M}) \qquad [2-485]$$

unde: (I) concentraţia iniţiatorului în zona straturilor limită; [E] concentraţia emulsionantului în faza apoasă (concentraţia reactanţilor în volumul propriu-zis al particulelor este redată prin paranteze rotunde, cea în fază apoasă prin paranteze drepte).

Gradul mediu de polimerizare se exprimă prin:

$$\overline{GP} = k_1(\mathrm{M})/(\mathrm{I})^{1/2} \qquad [2-486]$$

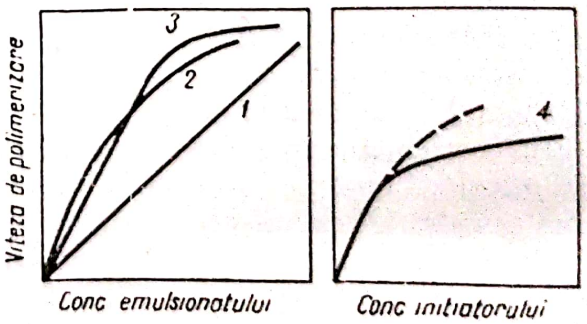


Fig. 107 Dependenţa vitezei totale a polimerizării în emulsie de concentraţia emulsionantului şi iniţiatorului [586]

La concentrații mari ale emulsionantului (curba 3, Fig. 107) viteza devine independentă de concentrația acestuia, datorită formării la suprafața particulelor de latex, a straturilor polimoleculare de detergent. În domeniul dependenței liniare a vitezei de [E] se produce acoperirea incompletă a suprafeței particulelor cu stratul monomolecular format din moleculele emulsionantului.

Viteza proceselor, în condițiile formării radicalilor primari în fază apoasă este exprimată prin curba 2, figura 107. Viteza captării radicalilor în zona de graniță a particulelor latexului, depinde de cantitatea de agent de emulsionare, prezentă în sistem. De aceea:

$$\frac{\Delta q}{dt} = k_2[I]^{1/2}[E]^{1/2}(M) \qquad [2-487]$$

unde [I] și [E] concentrația inițiatorului și emulsionantului în fază apoasă,

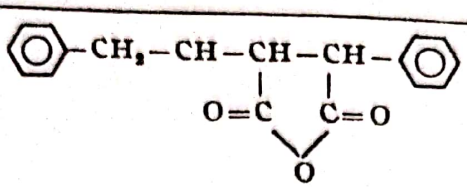
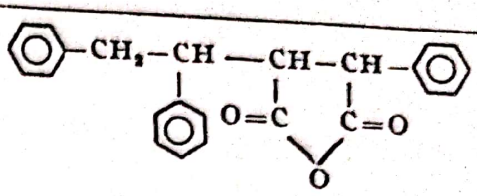
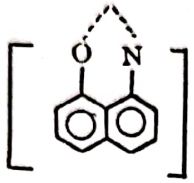
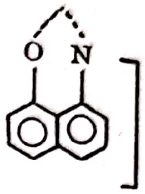
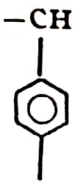
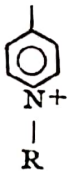
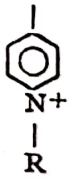
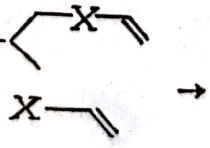
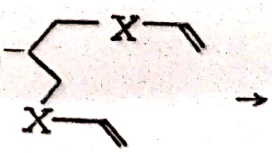
$$\overline{GP} = k_2' \frac{[E]^{1/2}(M)}{[I]^{1/2}} \qquad [2-488]$$

Se observă că în totate cazurile, concentrația inițiatorului apare la puterea 1/2, ceea ce este caracteristic numai concentrațiilor relativ mici (curba 4). Prin creșterea concentrației inițiale a inițiatorului, alături de întreruperea macroradicalilor în creștere, are loc și terminarea prin radicali primari. La concentrații mari ale inițiatorului, ultima reacție devine preponderentă și viteza de polimerizare nu depinde de concentrația acestuia.

L. G. Melkonean și alții [608], pornind de la teoria lui S. S. Medvedev, studiind forma micelelor obținute în medii emulsionate, dezvoltă noi reprezentări privind particularitățile topochimice ale acestui tip de polimerizare. Autorii remarcă, în urma unei analize critice a datelor existente, referitoare la forma, dimensiunile și mecanismul formării micelelor, o multitudine de reprezentări în virtutea cărora particulele detergentului, prezent la polimerizarea în emulsie, pot fi sferice, lamelare, sub formă de bastonașe, sau ca două monede lipite între ele, cu structură ordonată sau dezordonată.

După părerea autorilor [608], cauza obținerii micelelor de forme și dimensiuni diferite este neechivalența constituirii lor. La concentrații critice procesul de formare al micelelor de emulsionant conduce la obținerea unor lamele de grosime bimoleculară al căror diametru este egal cu înălțimea; din acest motiv forma lor este aproape sferică. Crescînd concentrația emulsionantului, diametrul micelei crește în oarecare măsură și ea capătă formă lamelară. Diametrul său optim este determinat de echilibrul forțelor de difuzie și întinderea intermoleculară a moleculelor bifilare de emulsionant în micelă. Creșterea ulterioară a concentrației de detergent, conduce la mărirea numărului de micele și corespunzător la micșorarea volumului „liber" al fazei apoase, ceea ce intensifică forțele de interacțiune dintre suprafețele polare ale micelelor. La o concentrație determinată a micelelor, începe procesul de structurare. Rezultă că elementul de bază al micelei este un cilindru turtit de grosime bimoleculară format în limitele concentrației critice și a unei concentrații ce-o depășește mult ca valoare pe aceasta. La concen-

ERATA

Pag.	Rîndul	În loc de:	Se va citi:
50	2		
148	3		
150	reacţia [3—18]	$= A\left[\right.$ 	$\left[A = \right.$ 
165	reacţiile: [3—54] [3—55]	$-CH_2-CH-$  I (Li, M)	$-CH_2-CH-$ I (Li, M)
186	6	miceşti	micşti
193	5	trilenilalan	trifenilalan
	13	termostate	termostabilitate
296	ec. [2—31]	$Y-CH_2-CH$ 	$Y-CH_2-\overline{C}H$ 
347	[2—142]	$CH_2-\dot{C}H_2-CH_2-$	$\dot{C}H_2-CH_2-CH_2$
564	[2—708]	$\ldots = \left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\} : [M_2] : [M_4]$	$\ldots = \left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\} : [M_2] : [M_3]$
600	22 (schema)	$\ldots \xrightarrow{[M]} -CH_2-$ 	$\ldots \xrightarrow{[M]} -CH_2-$ 

Scanned with OKEN Scanner

Coli de tipar: 43,50
Tiraj: 2820 legate
Apărut: 1973

Intreprinderea Poligrafică Cluj
Str. Brassai 5—7
Republica Socialistă România
Comanda nr. 508/972—5171